

文章编号: 1001-4322(2007)08-1299-04

三聚氰胺-甲醛系凝胶老化过程中的 体积收缩影响因素*

张 勇^{1,2}, 任洪波¹, 张 林¹, 万小波¹

(1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621002)

摘 要: 介绍了三聚氰胺-甲醛凝胶老化过程的溶剂效应及其对体积收缩的影响。从凝胶的离浆-溶胀平衡以及溶剂效应等两个方面对湿凝胶老化过程中的体积收缩作了分析, 通过测量形状规则的湿凝胶在溶剂交换和老化过程中的体积变化研究湿凝胶组成、交换溶剂的成分及步骤对凝胶体积收缩的影响。结果表明: 控制交换溶剂的组成能显著改善湿凝胶后处理过程中的体积收缩。合适的湿凝胶交换步骤是先使用凝胶体内液体和目标溶剂的混合溶剂进行交换, 逐次增大目标溶剂的含量, 直至最后使用纯目标溶剂进行交换, 即可获得体积收缩较小的湿凝胶体系。

关键词: 三聚氰胺; 甲醛; 老化; 体积收缩

中图分类号: TQ177 **文献标识码:** A

气凝胶是一种具有独特纳米结构的多孔材料, 是一种极具潜力的功能材料^[1-2]。气凝胶在高能物理、惯性约束聚变(ICF)等领域内是一种重要的候选材料^[3-4]。与 SiO₂ 等无机气凝胶材料相比^[5], 有机气凝胶(酚醛系、三聚氰胺系)具有成本低廉、原材料易得的优点, 同时有机气凝胶还可在高温下发生碳化, 形成可导电的碳气凝胶, 在超级电容器、新型储氢材料等极具应用前景。研究表明三聚氰胺-甲醛(MF)气凝胶具有 nm 级连续 3 维网络结构、高比表面积, 有望在 ICF 低温冷冻靶、辐射输运靶等方面得到推广和应用^[6]。与其它有机气凝胶相比, MF 气凝胶体系的化学结构稳定, 不发生氧化反应而变色, 因而具有良好的光学性能, 有利于采用光学仪器实现凝胶过程的快速检测; 而且 MF 气凝胶体系的反应单体官能度较高, 使产品气凝胶具有较好的机械力学性能, 有利于加工成型。在某些特殊的用途中, 需要具有确定密度的气凝胶, 由于气凝胶在制备过程中, 要经过老化、超临界干燥等过程, 而在这些过程中, 体积收缩是不可避免的。因此, 对凝胶老化过程中的体积收缩及溶剂效应进行研究, 是实现气凝胶密度定向控制的关键步骤之一, 本文考察了 MF 系凝胶老化过程中的溶剂效应, 探讨了该凝胶合适的老化工艺。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验试剂有三聚氰胺(Aldrich, AR), 甲醛(成都市方舟化学试剂厂, AR), NaOH, HCl, 丙酮、乙醇(成都天华科技股份有限公司, AR)等。

1.2 实验设备

实验设备有电子天平, 超临界干燥仪, 真空干燥箱, 磁力搅拌器, 测量显微镜。

1.3 水凝胶制备^[6]

将三聚氰胺(M)和甲醛(F)以 1 : 4 的物质的量的比混合并与适量的蒸馏水一起加入反应器中, 以 NaOH 作初始反应催化剂, 于 40 ~ 50 ℃ 搅拌, 待三聚氰胺完全溶解后用加入一定量的间苯二酚-甲醛溶胶, 温度升至 80 ~ 90 ℃ 继续反应 24 h 形成复合湿凝胶。

1.4 凝胶处理与体积收缩的测定

将湿凝胶从模具中取出, 选择具有规则形状的湿凝胶用不同的溶剂进行处理。每隔 2 h 取出凝胶, 用滤纸

* 收稿日期: 2007-02-28; 修订日期: 2007-07-09

基金项目: 国防科技重点实验室基金资助课题(51480030205ZW0802); 国家 863 计划项目资助课题

作者简介: 张 勇(1980—), 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 研究方向为功能材料; zhangyong3726@yahoo.com.cn。

通讯作者: 张 林, zhlmly@sina.com。

洗干表面溶剂,以测量显微镜测量其体积变化,每次测量 5 个数据,取其平均值进行计算。

2 结果与讨论

2.1 不同组成湿凝胶的体积收缩

MF 溶胶形成凝胶后,凝胶的性质并没有被全部固定。随着时间的推移,凝胶的性质仍在继续发生变化,这就是凝胶的老化。老化的表现形式之一就是离浆,也叫脱水收缩。湿凝胶在离浆过程中,由于构成网络结构的粒子间的距离不是最小的,还处于非平衡态,粒子间的相互作用有使粒子进一步靠近和更完全定向的趋势,从而使凝胶的骨架收缩。在凝胶骨架收缩的过程中,部分液体被从网络结构中排出,此液体是 MF 寡聚体的稀溶液,或者是未进入网络骨架结构的稀溶胶。在一定程度上,有机交联网络具有适当的弹性,因此,在溶剂交换过程中,凝胶不仅会发生离浆现象,同时也在发生离浆的逆过程——膨胀作用。凝胶在溶剂中的体积变化实际上是离浆过程和膨胀作用共同造成的,所以有

$$\frac{dV}{dt} = K_{ag}(V_{max} - V) + K_{sw}(V_{max} - V) = K_{sh}(V_{max} - V) \quad (1)$$

式中: K_{ag} , K_{sw} 以及 K_{sh} 分别表示离浆(老化)常数、膨胀常数和体积收缩常数; V_{max} , V 分别表示湿凝胶溶剂交换前的体积与凝胶交换过程中某一时刻的体积。由于凝胶浸入溶剂中时,这两种作用实际上是同时发生,所提到的体积收缩均是总的体积收缩效应。

在凝胶的离浆过程中,稀溶液在外力作用下,从网孔中排出;同时由于凝胶体内的稀溶液和凝胶外的大量溶剂之间存在浓度梯度,二者之间也会发生相互渗透。图 1 表示的是不同间苯二酚含量的复合 MF 凝胶在乙醇中的体积收缩率与浸泡时间的关系。由图知,凝胶均是先收缩、再膨胀,然后再收缩、再膨胀的过程。当凝胶浸入到乙醇中时,由式(1)可知,此时的离浆速度和膨胀速度均最大,在凝胶溶剂交换初期,收缩率要大于凝胶的体积膨胀率,因此凝胶出现较大的体积收缩。而当收缩到一定程度,由于大量的醇溶剂进入凝胶的网络结构中,凝胶产生很大的膨胀压,迫使凝胶内部颗粒相互远离,在宏观上就表现为凝胶体积增加。膨胀作用的存在,减缓了离浆造成的体积收缩,从而使体系的体积收缩率逐渐变小。

可以预测,随着时间的推移,最终凝胶在溶剂中将达到离浆-膨胀平衡,这时凝胶的体积收缩率将维持恒定。由于间苯二酚甲醛的交联速度远远大于三聚氰胺甲醛交联速度,因此在间苯二酚含量较高的体系中,凝胶的交联密度要大于间苯二酚含量低的体系。而凝胶的交联度越高,膨胀度越小。所以,高间苯二酚含量的体系,凝胶的表现收缩率要大于间苯二酚含量低的体系。

另外,由于在凝胶的合成过程中使用碱性催化剂,因此凝胶体内实际上含有的是碱性电解液。MF 凝胶是一种通过复杂的交联网络形成的交联体系,可认为凝胶具有半透膜的性质,当大块的凝胶在溶剂中进行交换时,可将凝胶外部的溶剂环境看做膜外环境;而微孔内的电解质溶液则视为膜内状态。由于凝胶骨架上存在酚基团,孔内碱性催化剂必然部分和 —OH 中和形成 —O^- 。凝胶浸入溶剂中后,膜内的电解质必然要渗出膜外,设膜内 NaOH 的浓度为 m_1 ,膜外的 NaOH 的浓度为 m_2 , pH—O^- 离子的浓度为 m_3 ,因此根据 Derran 平衡

$$m_1(m_2 + m_3) = m_2 m_3 \quad (2)$$

由于膜内离子浓度大于膜外离子浓度,弹性凝胶在电解质溶液中必然产生膨胀。因此,随着时间的增加,凝胶在不停地进行溶剂交换,膜内的电解质也不停渗出,凝胶体内的 pH 值降低,有利于凝胶的膨胀。所以,随着时间的延长,凝胶的膨胀占优势,抵消了凝胶离浆过程带来的体积收缩,凝胶的表现体积收缩降低。

2.2 交换溶剂对凝胶体积收缩的影响

图 2 是湿凝胶在水、乙醇和醇水混合物中的体积收缩示意图。由图可知,凝胶在水中的体积收缩趋势最小,在乙醇中最大。由前面的讨论知,可将凝胶视为一半透膜,由于在交换初期凝胶内外的溶剂种类不同,凝胶在膜两侧进行交换、渗透时,由于表面张力的作用,必然会对构成的纳米孔壁产生附加压力,从而使骨架发生膨胀或收缩。假设凝胶的孔洞为半径为 r 的圆柱形,流体表面张力引发的毛细管收缩压强为

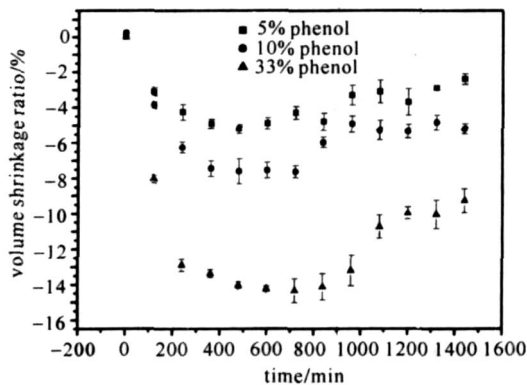


Fig. 1 Volume shrinkage of different gel in alcohol

图 1 不同酚含量的凝胶在乙醇中的体积收缩

$$p = p_r = \frac{2 \cos \theta}{r} \quad (3)$$

式中: γ 为液体表面张力; r 为弯曲液面与固体壁面间的润湿角。若考虑弯液面为球面, 则

$$p = \frac{2\gamma}{r} \quad (4)$$

由(4)式可知, 液体的表面张力越大, 凝胶骨架所承受的毛细管压力越大。当溶剂在凝胶内外进行溶剂交换时, 其驱动力来自于二者之间的浓差梯度, 当液体从凝胶内(或外)向外(或内)移动时, 其与孔壁必然产生毛细管收缩压强。当凝胶内外的溶剂性质相差越大, 其混合熵也越大, 浓差梯度也越大, 溶剂在膜的两侧进行快速交换, 液体毛细管内流动产生的强大的毛细管收缩压力足以使凝胶粒子进一步接触、挤压、收缩和聚集, 从宏观来看就是湿凝胶产生体积收缩。当膜两侧溶剂组分差别不大时, 溶剂交换驱动力较小, 溶剂在膜层附近缓慢交换, 凝胶内的溶剂缓慢流出。由于凝胶骨架表面的溶剂吸附层难以通过这种方式进行交换, 因此纳米孔中的溶剂在溶剂吸附层构成的孔道中移动, 其间的表面张力极小, 这种交换模式可以近似看作与超临界流体交换相类似的一种状态, 在交换过程中凝胶壁所受的收缩压强也较小。当吸附层和孔道内液体之间性质相差不大, 其处于交换平衡状态, 上述交换模式得以保持。而当内外液体性质相差较大时, 平衡被打破, 新进入的分子优先在孔壁吸附, 从而造成孔壁表面状态的改变。这时孔道内原有液体与新吸附层之间的表面张力则可以近似认为是二者表面张力之差, 此时式(4)可表示为

$$p = \frac{2(\gamma_1 - \gamma_2)}{r} \quad (5)$$

由(5)式可知, 表面张力相差越大, 所产生的收缩压强也越大。另外, 由于混合溶剂的表面张力系数与混合前的体系相比发生变化。图 3 表示的是不同体积比的醇或水混合溶剂的表面张力系数。由图知, 随着水溶液中醇含量的增加, 其表面张力系数急剧降低, 导致高表面张力的凝胶内液体向凝胶外快速流动, 快速流动的液体将会对凝胶骨架产生毛细管收缩压强, 从而造成凝胶体积收缩, 尺寸发生变化。因此, 水凝胶在水中的体积收缩最小, 醇与水混合液次之, 在乙醇中的体积收缩最大。

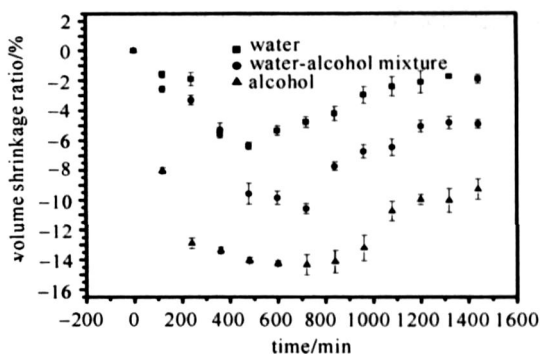


Fig. 2 Volume shrinkage of gel in different solution

图 2 湿凝胶在不同溶剂中的体积收缩

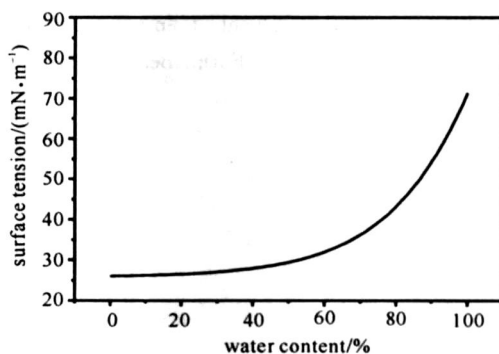


Fig. 3 Surface tension coefficient of water-alcohol mixture

图 3 醇水混合液的表面张力系数

3 结 论

本文研究了 MF 系有机凝胶在老化和溶剂交换过程中的体积收缩。由于凝胶从模具中取出后直接在溶剂中进行交换和老化, 所以老化(离浆)和交换过程实际上是同时进行的。本研究分别从凝胶的离浆-溶胀平衡过程以及溶剂特质等两个方面讨论了凝胶的收缩机理。结果表明: 凝胶在溶剂中的老化具有“呼吸”效应, 即凝胶先出现较大的体积收缩, 而后凝胶开始膨胀, 使体积收缩率减小; 当使用与凝胶体内液体性质相近的溶剂进行交换时, 湿凝胶的体积收缩较小。合适的湿凝胶交换步骤是先使用凝胶体内液体和目标溶剂的混合溶剂进行交换, 逐次增大目标溶剂的含量, 直至最后使用纯目标溶剂进行交换, 即可获得体积收缩较小的湿凝胶体系。

参考文献:

- [1] Hrubesh L W, Poco J F. Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications[J]. *J Non Crystalline Solids*, 1995, **188**:46-53.
- [2] 沈军, 王珏, 吴翔. 气凝胶——一种结构可控的新型功能材料[J]. *材料科学与工程*, 1994, **12**(3):1-5. (Shen J, Wang J, Wu X. Aerogels — a type of structure controllable new functional materials. *Materials Science and Engineering*, 1994, **12**(3):1-5)
- [3] Pekala R W. Aerogel-based electronic devices[R]. Seminar Talk in Wurzburg University, Germany, 1992.
- [4] 张林, 罗炫, 杜凯. ICF 靶低密度聚合物多孔材料研究进展[J]. *材料导报*, 2002, **16**(6):48-51. (Zhang L, Luo X, Du K. Progress in research on low-density porous polymer for ICF targets. *Materials Review*, 2002, **16**(6):48-51)

- [5] 孙骥,周斌,沈军,等. ICF 研究中的 Rayleigh-Taylor 不稳定性实验用靶[J]. 强激光与粒子束,2004,16(12): 1535-1539. (Sun Q, Zhou B, Shen J, et al. Modulation targets in Rayleigh-Taylor instability experiments for the ICF study. *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, 16(12): 1535-1539)
- [6] 任洪波,万小波,张林,等. 改性 SiO₂ 气凝胶制备及其在 ICF 实验中的应用[J]. 强激光与粒子束,2006,18(8):1307-1310. (Ren H B, Wan X B, Zhang L, et al. Preparation of modified silica aerogel and its application in ICF experiment. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, 18(8): 1307-1310)
- [7] 张勇,任洪波,张林,等. MF 气凝胶的制备和结构表征[J]. 强激光与粒子束,2006,18(11):1841-1844. (Zhang Y, Ren H B, Zhang L, et al. Synthesis and characterization of MF aerogels. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, 18(11): 1841-1844)

Solvent effect on volume shrinkage of Melamine-Formaldehyde gel in aging process

ZHANG Yong^{1,2}, REN Hong-bo¹, ZHANG Lin¹, WAN Xiao-bo¹

(1. *Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China;*

2. *School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China)*

Abstract: Solvent effect and volume shrinkage ratio in melamine-formaldehyde gel aging process were discussed. Volume shrinkage ratio was analyzed from two aspects, the aging-swelling balance and solvent effect. The results implied that the solution composition (water and ethanol) would control the volume shrinkage ratio in aging process. Appropriate exchange steps for wet gel is that the mixture of the liquid in the gel and target solvent (ethanol) is firstly used and the target solvent's content gradually rises until it is pure target solvent, then the MF aerogel which has little volume shrinkage is obtained.

Key words: Melamine; Formaldehyde; Aging; Volume shrinkage