

超疏水有机-无机杂化凝胶的制备和表征*

翟尚儒 武贺娟 李明慧 安庆大 翟滨

(大连工业大学化工与材料学院 大连 116034)

摘要 采用 1,2-双-(三甲氧基硅基)-乙烷 (BTME) 和聚甲基含氢硅氧烷 (PMHS) 作为反应组分, 在无需模板剂的溶胶-凝胶体系中制备了孔壁镶嵌乙基和孔道表面挂载甲基的有机-无机杂化多孔凝胶材料。用固体硅核磁共振、傅里叶红外光谱、低温氮气吸附/脱附、高分辨透射电镜、接触角测定和热重分析等手段研究了材料的结构和性能。结果表明, 在 PMHS/BTME 质量比为 1:8、碱量为 0.08 g、水量为 2 mL 的溶胶-凝胶条件下, 制备出的疏水有机-无机杂化凝胶材料骨架稳定性良好, 结构性能优异 (比表面积和孔体积分别为 $1076 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$)。

关键词 复合材料, 杂化材料, 表征, 聚甲基含氢硅氧烷, 桥联硅氧烷

分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2011)01-0104-05

Facile Synthesis of Super-hydrophobic Hybrid Xerogels Using Poly(methylhydrogen)siloxane and Bridged Organosilica

ZHAI Shangru WU Hejuan LI Minghui** AN Qingda ZHAI Bin

(Faculty of Chemical Engineering and Material, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034)

* Supported by University Talents of Liaoning Province No.201005.

Manuscript received October 8, 2010; in revised from December 6, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0411)86323726, E-mail: limh@dlpu.edu.cn

ABSTRACT Organic-inorganic hybrid mesostructures have been prepared using 1,2-bis(trimethoxysilyl) ethane (BTME) and poly(methylhydrogen)siloxane (PMHS) as starting precursors via a facile sol-gel synthesis pathway in the absence of traditional surfactants. The dependence of structural properties on the preparation parameters was investigated by solid state²⁹ Si MAS NMR, high-resolution TEM, low temperature N₂-adsorption/desorption isotherms, thermo-gravimetric analysis (TGA-DTA), Fourier transform infrared spectrophotometry (FT-IR) and water contact angle measurement. Characterization results showed that the hybrid material prepared under optimal conditions possesses stable framework structure and developed porosity with high specific surface area and pore volume of $1076 \text{ m}^2/\text{g}$ and $1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively.

KEY WORDS composites, hybrid material, characterization, poly(methylhydrogen)siloxane, bridged-organosilica

桥键型有机-无机杂化介孔材料 (periodic mesoporous organosilicas, 简称 PMOs), 是指通过有机桥键基团的硅酯水解-缩聚而将有机基团嵌入到材料孔壁结构中的有机-无机杂化材料^[1-3]。这类新型材料的出现, 将硅基多孔材料的合成从孔道化学拓展到了孔壁化学。其优势在于有机基团均匀分布在骨架中, 不会出现传统有机功能化多孔材料的阻塞孔道、占据孔容等现象。与纯硅多孔材料相比, 这类杂化材料具有更高的水热稳定性、机械柔韧性和化学稳定

性^[4-6]。近年来, 因桥联有机硅氧烷设计性强的特点, 桥联型杂化多孔材料的合成及应用研究快速发展^[7]。而作为桥联杂化材料合成路线设计的核心, 结构导向剂的类型也从最初的离子型表面活性剂, 拓展到非离子型、中性及混合模板剂等^[7]。但是, 无论采用何种传统表面活性剂, 在多数情况下均需要通过溶剂萃取的方式将其去除 (因有机组分而避免采用高温焙烧方式), 使后处理步骤繁琐耗时且产生环境污染。

作为工业副产品的聚甲基含氢硅烷 (PMHS), 具有无毒、化学稳定及分子结构可设计性的特点, 已广泛用于食品、建材、织物处理及表面涂装等领域^[8]; 在碱性乙醇或水体系中, PMHS 分子链上的活泼氢可被乙氧基或水分子中的羟基取代, 进而转化为具有两

* 辽宁省高校优秀人才计划项目 LR201005 资助。

2010 年 10 月 8 日收到初稿; 2010 年 12 月 6 日收到修改稿。

本文联系人: 李明慧

亲特征和反应活性 (Si-OR , $R=\text{H}$ 或 C_2H_5) 的线型聚合物。基于 PMHS 的这种结构特点, 用 PMHS 和正硅酸乙酯 (TEOS) 作为硅源可合成甲基修饰的微孔/介孔杂化材料^[9,10]; 更为有意义的是, 在合成中避免了传统路线中的模板剂脱除环节, 可直接得到比表面积高、孔道发达的杂化多孔材料。本文以 PMHS 和桥联型 BTME 作为前驱体, 通过可控的溶胶-凝胶设计路线合成孔壁镶嵌乙基和孔壁表面挂载甲基的双功能化凝胶材料, 并表征其结构和性能。

1 实验方法

1.1 杂化凝胶的制备

将一定量聚甲基含氢硅烷 (PMHS, 分析纯, 含氢量 0.19%) 滴加到装有 70 mL 无水乙醇 (分析纯) 的三角瓶中, 随后加入 NaOH (分析纯) 和 1,2-双-(三甲氧基硅基)-乙烷 (BTME, 98%, 分析纯), 搅拌 24 h 后再滴加适量的去离子水, 快速搅拌 3 h 后静止老化 48 h, 得到湿凝胶。将湿凝胶在 80° 烘箱中干燥 24 h 除去乙醇, 得到块状白色透明固体。将块状固体研磨成粉状后用去离子水充分洗涤, 再在 80° 烘箱中干燥 24 h 后备用。

制备条件: 1) 去离子水用量为 2 mL, NaOH 用量为 0.08 g, PMHS/BTME 的质量比分别为 1/4、1/6 和 1/8, 将所得材料记为 ZH1、ZH2 和 ZH3; 2) PMHS/BTME 的质量比为 1/8, 去离子水用量为 2 mL, NaOH 的用量分别为 0.01 g、0.04 g、0.08 g、0.12 g 和 0.20 g, 将所得材料记为 ZHn ($n=4-8$)。

1.2 结构与性能测试

采用 TriStar 3000 型物理吸附仪测定样品的比表面积和孔径分布, 测定前样品在 180° 处理 12 h; 用红外光谱仪 (DIGILAB FTS-25PC) 分析样品的骨架组成; 用核磁共振仪 (Bruker AVANCE III 400 WB) 探测杂化凝胶材料的化学组成, ^{29}Si 核磁共振谱采用频率分别为 79.5 MHz; 氮气氛中采用热质量损失分析仪 (WCT-2 微机热天平) 表征杂化材料的热稳定性, 升温速率为 10°/min; 采用 SDA-100 型接触角测定仪测定压片处理后凝胶材料的水接触角; 采用 JEM-400CX 型投射电子显微镜 (TEM) 观察凝胶材料的孔道结构。

2 结果与讨论

2.1 PMHS/BTME 质量比和碱量对结构的影响

PMHS 能与 TEOS 发生共同缩聚和起到模板导向作用, 因此其用量对杂化凝胶的结构性能有显著影响^[9,10]。以 PMHS 相对于 BTME 的质量比表示含氢硅油用量, 测试杂化凝胶材料结构性能随 PMHS 用量的变化, 其他制备条件保持不变, N_2 -吸附/脱附结果在图 1 中给出。由图 1 可见, 杂化凝胶材料均在中等

压力范围呈现 IV 型 N_2 -吸附/脱附等温线, 说明所得凝胶具有较为发达的孔隙结构。但是, ZH3 呈现明显突跃的 H1 型回滞环, 而 ZH2 和 ZH1 的吸附/脱附曲线则构成平缓的 H2 型回滞环, 并出现在较低的相对压力区间。这表明, ZH3 凝胶材料具有更为发达的介于中孔范围内的孔道结构^[1-3], 证实了 PMHS 用量对凝胶结构性能具有显著的调节作用。线型聚合物 PMHS 在 TEOS 的溶胶-凝胶体系中具有“造孔剂”作用^[9,10], 随着 PMHS/BTME 质量比的调变, 凝胶材料的结构参数发生显著变化, 即 N_2 -吸附/脱附测试结果表明: 在适度范围内, 凝胶材料的孔径分布随着 PMHS 用量的降低而呈现迅速增大的趋势。因此, 研究体系中含氢硅油用量与桥联硅烷质量比介于 1/8-1/10 时较为合适 (进一步降低含氢硅油的用量则出现沉淀, 减少 NaOH 用量可避免相分离)。

当去离子水用量为 2 mL、PMHS/BTME 质量比为 1:8 时, 借助 N_2 -吸附/脱附测试考察了溶胶体系中 NaOH 用量为 0.01、0.04、0.08、0.12 和 0.20 g 时对产物结构的影响 (图 2)。由图 2a 可知, 所有凝胶样品呈现吸附特征完全相同的 IV 型等温线, 表明产物具有类似的结构性能^[1-3]; 同时, 随着溶胶体系中碱量的调变, 所有等温线上回滞环的位置未出现明显偏移现象, 表明凝胶材料的孔径尺寸集中分布在相同范围内。在介于 0.4-0.8 分压区的 H1 型滞后环中吸附支和脱附支趋于平行排布, 说明杂化材料的孔道分布均匀且贯通性良好, 与图 2b 中孔径分布曲线吻合。

显然, 与 PMHS 用量对凝胶材料结构的显著影响相比, NaOH 用量对凝胶材料结构性能影响较小。与线型聚合物 PMHS 在体系中起“造孔”和“骨架构

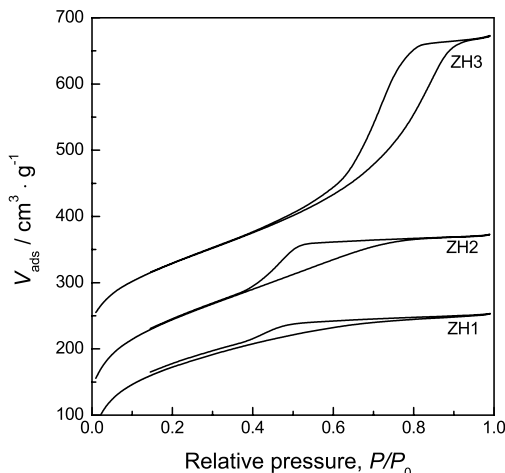


图 1 PMHS/BTME 质量比对凝胶材料结构性能的影响

Fig.1 Effect of PMHS/BTME ratios on the structural properties characterized by N_2 -sorption isotherms

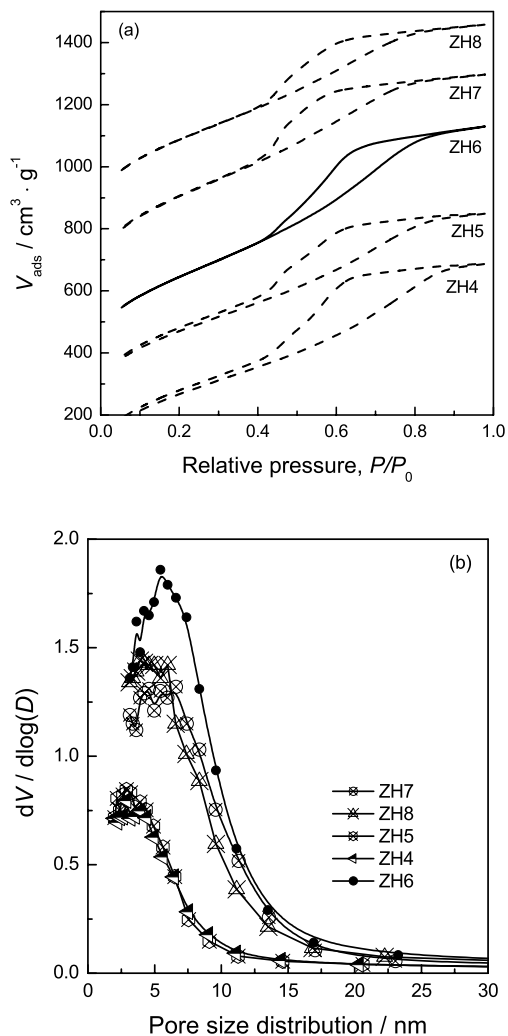


图2 不同碱量制得凝胶材料的 N₂-吸附/脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.2 N₂-adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of samples prepared with different amount of basic catalyst in the sol

筑”双重作用不同, NaOH 在体系中主要起 PMHS 活性转化和促进体系水解-缩聚的催化作用^[9]。但是实验中发现, NaOH 用量对溶胶-凝胶体系的胶凝速度有明显影响。随着碱量的增加, 加入去离子水后体系胶凝时间(体系呈乳白色)明显缩短。在溶胶体系中碱量为 0.08 g 较为合适。

2.2 杂化骨架分析

采用 ²⁹Si 固体核磁共振表征 PMHS/BTME 质量比为 1/8、碱量为 0.08 g 和去离子水为 2 mL 制备条件下所得凝胶材料, 以考察杂化凝胶骨架中有机基团的存在形式。图 3 是杂化材料的 ²⁹Si MAS NMR 谱。可以看出: 在化学位移 -58.4 和 -66.2 处的峰分别归属于 T² [-CH₂CH₂-Si(OSi)₂OH] 和

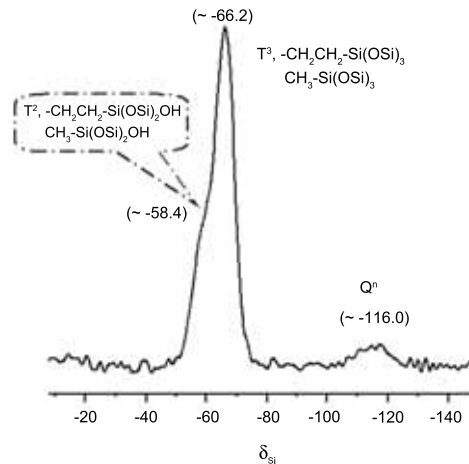


图3 典型样品的固体 ²⁹Si MAS NMR 谱

Fig.3 Solid state ²⁹Si MAS NMR spectrum of the typical sample

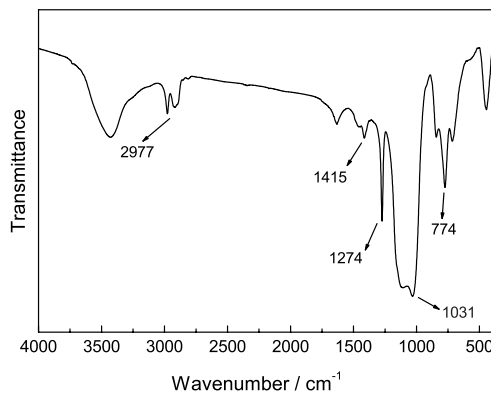


图4 杂化材料的傅立叶红外光谱

Fig.4 FT-IR spectrum of the hybrid material

T³[-CH₂CH₂-Si(OSi)₃] 键合态的硅原子^[10]; 而较强的 T³ 信号峰表明, 桥联硅烷 BTME 两端的硅甲氧基在杂化材料的组装过程中已发生充分水解和聚合, 而绝大多数 Si-C 键未断裂, 从而证实 -CH₂CH₂- 已嵌入杂化材料的骨架结构中。在对应 Qⁿ 的 -100 ~ -120 化学位移区间, 只在 -115.9 处有一个可归于杂化材料骨架中 Q⁴ [Si(OSi)₄] 的弱化学信号^[10], 再次证实在杂化材料制备过程中只有少量的 Si-C 键断裂。

图 4 中 1031 cm⁻¹ 处较强的吸收峰证实了 Si-O-Si 的存在, 2977 cm⁻¹ 处的吸收峰可归属为甲基中 C-H 键的伸缩振动, 1274 和 774 cm⁻¹ 处的明显吸收峰则分别属于 Si-C 键的伸缩振动和弯曲振动^[11]。这三处较强吸收峰的出现表明, PMHS 聚合物携带的大量 -CH₃ 基团已引入杂化材料的结构体系中。此外, 1160 cm⁻¹ (对应 Si-C 的伸缩振动)、1274 cm⁻¹ (对应 -CH₂- 的弯曲振动和 1415 cm⁻¹

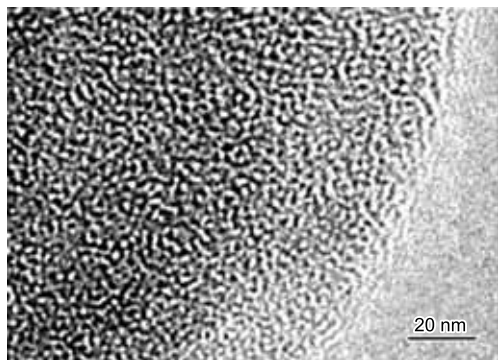


图 5 杂化多孔材料的 TEM 照片

Fig.5 TEM image of the hybrid mesostructure

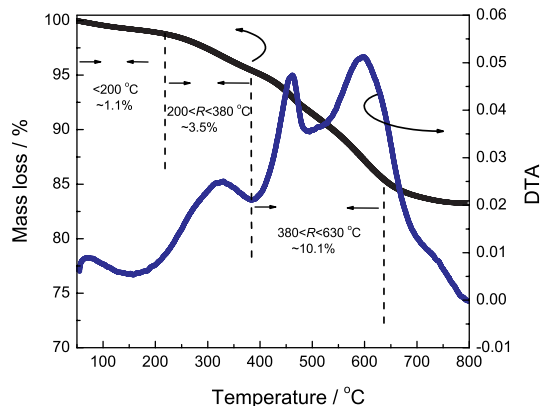


图 6 杂化多孔材料的 TG-DTA 分析

Fig.6 TG-DTA curves of the hybrid material



图 7 水滴在压片凝胶材料表面的静态接触角

Fig.7 Static contact angle of water droplet on the pressured hybrid sample containing methyl and ethyl groups

(对应 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动) 三处的吸收峰则表明大量存在 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基团^[6], 与 ^{29}Si MAS NMR 测试结果吻合, 证实了所准备的样品为甲基修饰和骨架镶嵌乙基的有机-无机杂化凝胶。

图 5 表明: 杂化凝胶具有典型的三维“蠕虫状”排列的孔道结构。结合 N_2 -吸附等温线和孔分析结

果, TEM 分析证实所得杂化凝胶材料具有相对均匀分布的中孔结构。同时, N_2 -吸附/脱附分析结果表明其具有较高的 BET 比表面积和孔体积 (分别为 $1076 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$)。

2.3 骨架稳定性和疏水性能

用 TG-DTA 热分析技术考察了新合成杂化网络结构在氮气氛中的质量损失变化。从图 6 可见, 低于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的质量变化可归于样品中物理吸附水或残留乙醇的挥发^[12,13], 其质量损失约 1.1%。 $200\text{--}380 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间的质量损失可归于网络骨架内部的少量水或乙醇的脱除, 相对质量变化约 3.5%。而 $380\text{--}630 \text{ }^\circ\text{C}$ 呈现出两个明显的失重区间, 可分别归属为骨架表面的 $-\text{CH}_3$ 和镶嵌网络骨架中的桥联 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的热分解引起的质量变化, 相对质量损失约 10.1%。 $-\text{CH}_3$ 基团失重区间狭窄, 可能与其主要分布在骨架表面的均一环境有关; 而桥联乙基因复杂的存在形式 (孔壁表层或包埋孔壁中) 表现出较宽的质量损失范围, 且其相对质量损失比例更高。此外, 杂化多孔材料在氮气氛中的质量损失主要发生在 $400\text{--}640 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 清楚表明其具有良好的骨架热稳定性, 而这可能与线型聚合物 PMHS 直接参与杂化骨架的构筑有关。

FT-IR、 ^{29}Si MAS NMR 和 TG-DTA 的分析结果表明, 凝胶材料中含有大量的甲基和乙基。图 7 显示, 水滴在压片表面的静态接触角测定图像, 水滴基本呈球形, 属于典型的超疏水状态^[8]。

3 结 论

将聚甲基含氢硅烷 (PMHS) 和 1, 2-双-(三甲氧基硅基)-乙烷 (BTME) 作为反应组分, 通过溶胶-凝胶路线可高效合成孔壁/孔道表面疏水化的多孔凝胶材料。因其分子结构和活性可转化 ($-\text{SiH}$ 键转化为 $-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5/\text{OH}$) 的特点, PMHS 具有原位造孔剂、骨架构筑和甲基改性的三重作用。这个体系避免了烦琐耗时的制备环节, 可实现杂化多孔材料的“一步法 (one-pot)”合成。

参 考 文 献

- 1 T.Asefa, M.J.MacLachan, N.Coombs, Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls, *Nature*, **402**, 867(1999)
- 2 B.J.Melde, B.T.Holland, C.F.Blanford, A.Stein, Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks, *Chem. Mater.*, **11**, 3302(1999)
- 3 S.Inagaki, S.Guan, A.Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Teraski, Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611(1999)
- 4 Y.Lu, H.Fan, N.Doke, D.A.Loy, R.A.Assink, D.A.LaVan, C.J.Brinker, Evaporation-induced self-assembly of hybrid bridged silsesquioxane film and particulate mesophases with integral organic functionality, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5258(2000)

- 5 M.C.Burleigh, M.A.Markowitz, S.Jayasundera, Mechanical and hydrothermal stabilities of aged periodic mesoporous organosilicas, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12628(2003)
- 6 ZHU Guiru, YANG Qihua, LI Can, Synthesis of periodic mesoporous ethanesilica and its application in high performance liquid chromatography, *Chin. J. Chromatography*, **25**(4), 505(2007)
(朱桂茹, 杨启华, 李 灿, 乙烷桥键介孔材料的制备及其在反相液相色谱中的应用, *色谱*, **25**(4), 505(2007))
- 7 YANG Qihua, LIU Jian, ZHONG Hua, Progress in the periodic mesoporous organosilicas, *J. Inorg. Mater.*, **24**(4), 641(2009)
(杨启华, 刘 健, 钟 华, 介孔硅基有机 - 无机杂化材料的研究进展, *无机材料学报*, **24**(4), 641(2009))
- 8 HU Xiaojuan, LIU Lan, LUO Yuanfang, JIA Demin, CHENG Liang, HU Shengzhe, Preparation of superhydrophobic PMHS-SiO₂ coatings by sol-gel method, *Chin. J. Mater. Res.*, **24**(3), 266(2010)
(胡小娟, 刘 岚, 罗远芳, 贾德民, 程 梁, 胡盛哲, 溶胶 - 凝胶法制备超疏水 PMHS-SiO₂ 涂膜, *材料研究学报*, **24**(3), 266(2010))
- 9 D.J.Yang, Y.Xu, S.R.Zhai, J.L.Zheng, J.P.Li, D.Wu, Y.H.Sun, Facile nonsurfactant route to silica-based bimodal xerogels with micro/mesopores, *Chem. Lett.*, **34**, 1138(2005)
- 10 D.J.Yang, S.R.Zhai, Y.Xu, J.L.Zheng, D.Wu, Y.H.Sun, F.Deng, Novel non-surfactant pathway to controllable micro/mesoporous bimodal xerogels, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **156**, 473(2005)
- 11 Z.Cordt, K.Ralfk, S.Heino, Biomimetic synthesis of ceramics and ceramic composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 479(2004)
- 12 RAO Honghong, DU Xinzhen, WANG Xuemei, Synthesis and characterization of methyl-functionalized mesoporous silica using as solid-phase micro-extraction fiber coating, *Chin. J. Inorg. Chem.*, **26**(3), 483(2010)
(饶红红, 杜新贞, 王雪梅, 甲基官能化介孔固相微萃取涂层的合成与表征, *无机化学学报*, **26**(3), 483(2010))
- 13 H.M.Kao, C.H.Liao, J.Palania, One-pot synthesis of ordered and stable cubic mesoporous silica SBA-1 functionalized with amino functional groups, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113**, 212(2008)