

有机基团改性 SiO₂ 气凝胶研究进展

陈育阳 胡子君 杨海龙 李俊宁 徐云辉

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 总结了有机基团改性 SiO₂ 气凝胶的国内外最新研究进展,重点评述了接枝法和引入法改性 SiO₂ 气凝胶的原理、方法及材料性能特点,并对改性 SiO₂ 气凝胶的未来进行了展望。

关键词 SiO₂ 气凝胶,有机基团,改性

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.02.001

Review of Organic Groups Modified SiO₂ Aerogels

CHEN Yuyang HU Zijun YANG Hailong LI Junning XU Yunhui

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract This paper summarizes recent development of organic groups modified SiO₂ aerogels. The modification mechanism, preparation and the properties of the resulted SiO₂ aerogels are reviewed in detail. The future of the organic groups modified SiO₂ aerogels is also prospected.

Key words SiO₂ aerogels, Organic group, Modification

0 引言

SiO₂ 气凝胶^[1]作为一种纳米多孔材料,因较低的体积密度和优异的隔热性能使其在能源、化工、航空航天等领域具有广阔的潜在应用前景^[2-6]。

目前, SiO₂ 气凝胶通常以正硅酸乙酯 (TEOS) 或正硅酸甲酯 (TMOS) 为硅源,经凝胶、老化、干燥等工艺制备而成^[7]。但是,由于它本身的力学性能较低^[8],特别是柔韧性较差,受到外力作用时极易破碎和粉化,并且对于工程应用中如管道法兰等比较复杂的结构^[9-11]问题更加突出,因此 SiO₂ 气凝胶的应用受到了极大的限制。为拓宽 SiO₂ 气凝胶的使用范围,在传统的制备基础上可以采用有机基团对其进行改性,调控 SiO₂ 气凝胶的内部结构,强化性能。本文主要介绍有机基团接枝和引入改性 SiO₂ 气凝胶的原理、方法和研究进展,评述其优势和存在问题,并提出未来发展方向。

1 有机基团接枝改性

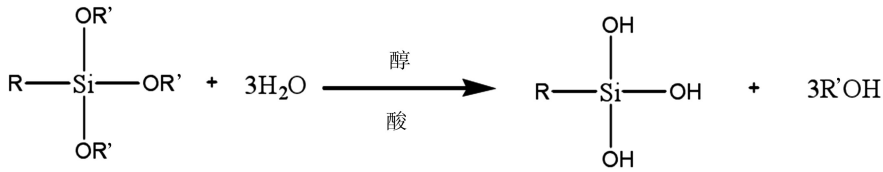
1.1 改性原理

制备 SiO₂ 气凝胶常采用的硅源 TEOS 或 TMOS 含有 4 个硅氧键,交联之后形成空间网络结构^[1],且硅氧键结合力强,分子链活动空间狭小,因此很容易发生脆性断裂。在硅原子上引入不含氧有机侧链封端 (图 1),采用有机基团接枝对 SiO₂ 气凝胶进行改性,以甲基、乙基等有机基团替代原有的甲氧基或乙氧基,将其作为硅源制备气凝胶, R 基在硅源的水解、缩聚过程中不参加反应,从而减少了硅氧键的数量^[12],交联程度降低,分子链间形成更多的空间 (图 2^[13])。因此,当气凝胶受到外力时,材料可利用足够的空间使分子链发生弯曲、扭转等形变,增强了其抗压、回弹、柔性等性能。由于有机基团的接枝,同时也赋予了其良好的疏水性能。有机基团接枝改性中的 R 基常使用甲基或乙基,如甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 和甲基三乙氧基硅烷 (MTES),是将 -CH₃ 替代 -O-CH₃ 或 -O-CH₂CH₃,常用来对气凝胶进行改性^[14-15],这种气凝胶在压缩之后也具有很好的回弹性能^[16-17]。

收稿日期:2014-02-18

作者简介:陈育阳,1989 年出生,硕士研究生,主要从事高效隔热材料方面的研究。E-mail: chenyy703@163.com

水解反应



交联反应

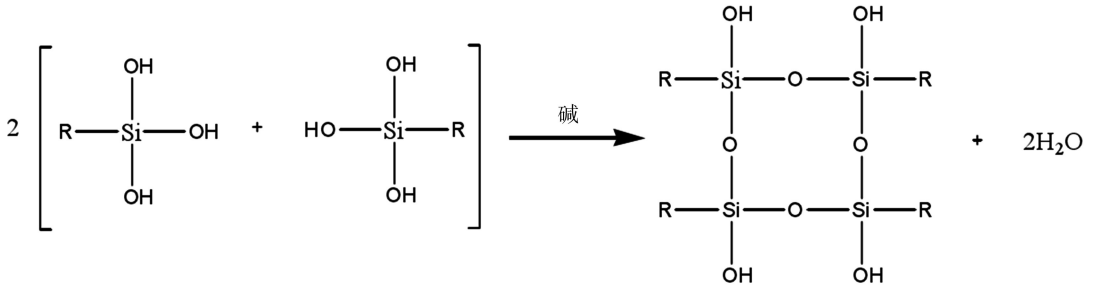


图1 有机基团接枝改性 SiO₂ 气凝胶

Fig. 1 Modified SiO₂ aerogels by organic groups grafting

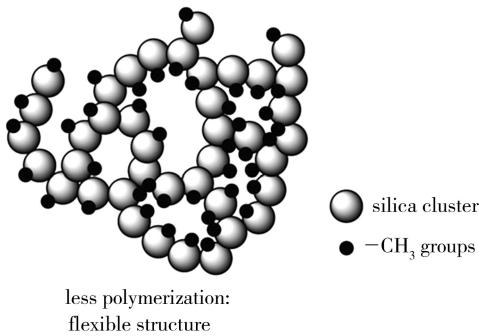


图2 SiO₂ 气凝胶接枝有机基团示意图

Fig. 2 Organic groups grafted SiO₂ aerogel

1.2 研究进展

Rao 等^[13]以 MTES 为硅源,使用一步法(单催化剂催化)和两步法(酸碱两步催化)制备了改性气凝胶,结果表明,硅源经过酸催化水解、碱性催化剂催化

聚合后,形成了系统的、完整的、连续的-Si-O-网络,制得的气凝胶可以将体积压缩 60%^[18],而一步法由于水解和缩聚反应的同时进行,导致了网络结构松散,体积只能压缩不到 5%。

反应中可以采用酸碱催化剂调节硅源的水解和羟基的缩聚,对其性能进行改变。韩桂芳等^[19]以 TEOS、MTES 作为共同硅源,加入 HCl 酸催化剂调节其 pH,在 60℃ 下搅拌使其迅速水解,90 min 后加入少量的 NH₃·H₂O 碱性催化剂使其缩聚,制备出疏水性良好的气凝胶。吴文军等^[20]以 MTES 为硅源,草酸和氨水分别作为酸碱催化剂,制备了甲基接枝的 SiO₂ 气凝胶,具有较高的弹性模量。Kanamori 等^[21]以 MTMS 为硅源,选用乙酸和尿素为催化剂同样制备了甲基接枝 SiO₂ 气凝胶,制备过程见图 3。

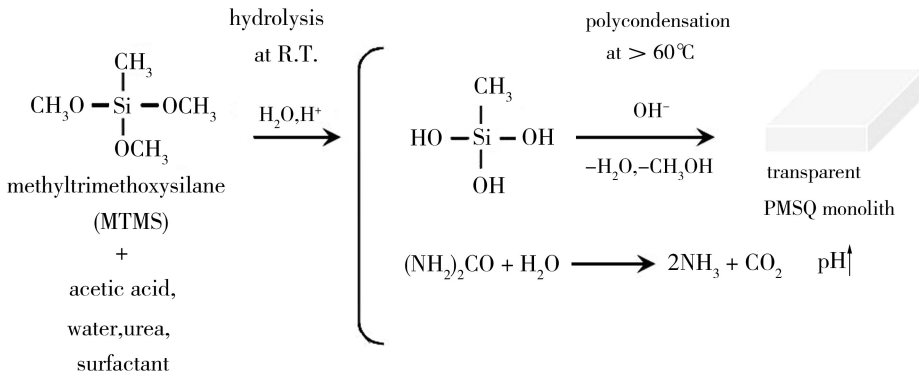
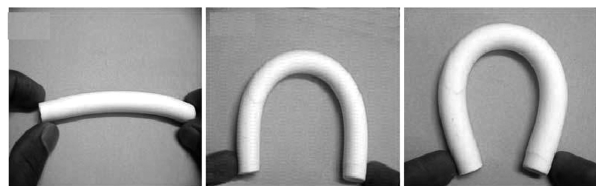


图3 以 MTMS 制备柔性气凝胶的过程

Fig. 3 Process for preparing aerogel using MTMS

有机基团接枝气凝胶的制备过程中,反应物的配比对气凝胶的性能改变也会起到重要作用。Rao 等^[12]通过压缩实验测试 MTMS 制得的改性 SiO₂ 气凝胶的弹性模量,从图 4 可以看出,随着 MeOH/MTMS 浓度比例(记为 *S*)的提高,材料在受到相同大小的压力时,MTMS 含量越少,形变量越大,另外,由图 5^[12]可见,MTMS 的减少也会增大材料的弯曲变形。吴文军等^[20]也给出了不同硅源浓度制备的改性气凝胶的载荷—位移曲线(图 6)。随着硅源浓度的降低,压缩到相同位移时所需的载荷逐渐减小,压缩弹性模量由 304 kPa 降低至 48 kPa(橡胶的弹性模量约为 10 MPa),说明硅源浓度的适当减小可以进一步增大分子链之间的空隙,给材料形变留下更多的空间。



(a) $S=6.45$ (b) $S=12.69$ (c) $S=19.35$

图 5 气凝胶弯曲形变量照片

Fig. 5 Photographs showing the maximum possible bending of the aerogels

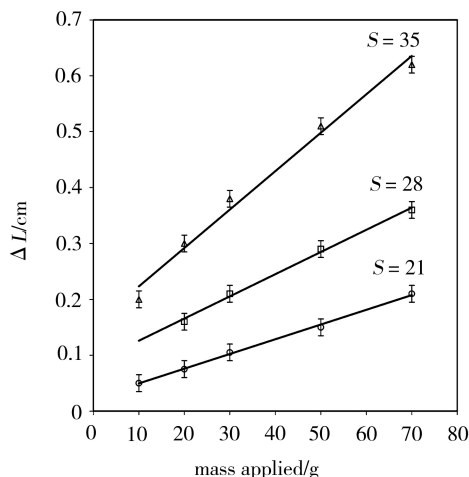


图 4 不同配比($S=MeOH/MTMS$)的气凝胶的压力—形变图
Fig. 4 Plots of change in length against mass applied for the aerogels prepared at various molar ratios($S=MeOH/MTMS$)

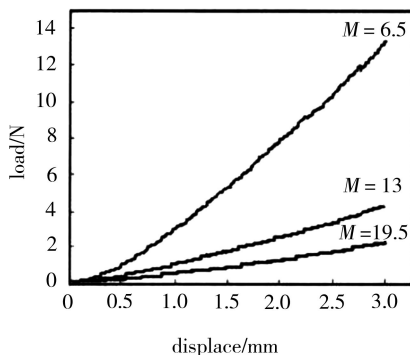


图 6 气凝胶的载荷—位移曲线($M=MeOH/MTES$)

Fig. 6 Plots of load against displacement of aerogels($M=MeOH/MTES$)

有机物接枝改性气凝胶的硅源除了以简单的甲基等作为接枝基团,还可以采用其他有机基团。目前常见的几种接枝改性用的硅源如图 7^[22-26]所示。不同的有机基团在产物性能上能起到不同的作用,如高透明度、低成型温度、高耐温性等等。Durães 等^[27-28]研究了 MTMS 和 ETMS(乙基三甲氧基硅烷)分别作为硅源,相同配比与反应环境下制备改性气凝胶,ETMS 由于空间位阻比 MTMS 大,使其缩聚比率更小,从而性能有所不同。

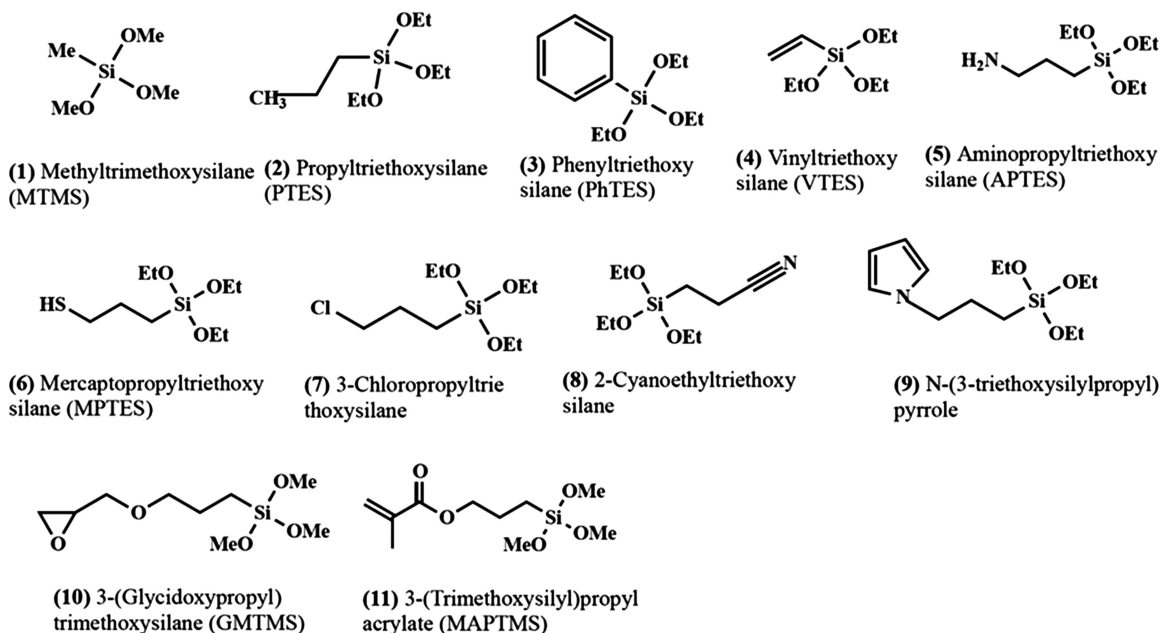


图 7 用于接枝改性的硅源

Fig. 7 Silanes used as precursors for grafting modification

有机基团接枝改性 SiO_2 气凝胶时,也可以将 TMOS 或 TEOS 的两个甲氧基或乙氧基替代为不含氧的有机基团,作为硅源改性 SiO_2 气凝胶,进一步减少聚合程度。Hayase 等^[29]将 MTMS 和二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)共同作为硅源,加入乙酸、尿素作为催化剂,十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)作为表面活性剂,制备了改性 SiO_2 气凝胶,并进一步更换不同的不含氧的有机基团开展对比实验,如在图 8 中, R^1 和 R^2 分别选用了 Me(甲基)、V(乙基)、3MP(3-硫丙基)、Ph(苯基)、3TFP(3,3,3-三氟丙基)等。这种方法制备的气凝胶具有良好的压缩和回弹性能,经多次回弹实验,回弹体积接近 100%,并且具有优异的疏水性和亲油性,可以用来除去水中的油污。拥有不同有机基团接枝的气凝胶压缩性能不同(图 9)。

结果表明,乙烯基改性的气凝胶在发生同等压缩形变时所需的压力最大,而 3-硫丙基改性的气凝胶可压缩形变最小,容易断裂。

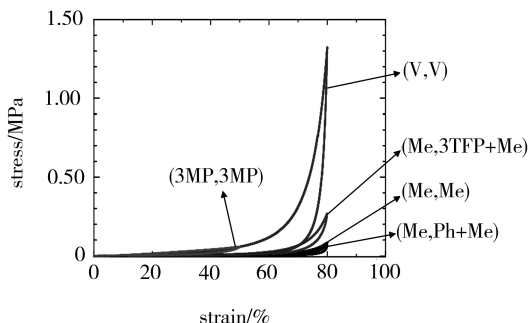


图 9 不同有机基团改性的 SiO_2 气凝胶的形变—压力曲线

Fig. 9 Plots of stress against strain for the SiO_2 aerogels modified by different organic groups

2 有机基团引入改性

2.1 改性原理

将长链有机基团引入至 SiO_2 气凝胶骨架的网络结构中,也可以优化改性 SiO_2 气凝胶。有机基团可以采用桥结构的有机硅烷(图 10^[22-26])作为硅源引入,其两端的甲氧基、乙氧基等基团参与水解、缩聚反应与 SiO_2 气凝胶连接。

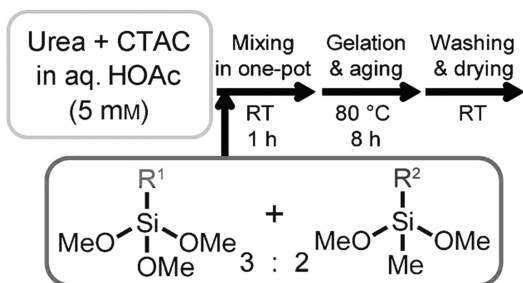
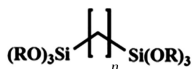


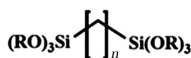
图 8 多有机基团改性气凝胶示意图

Fig. 8 Multi-organic groups modifying aerogels

Alkane

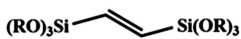


(13-16) $n=1-4$

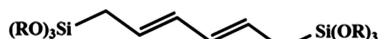


(17-24) $n=5-10,12,14$

Alkene



(25)

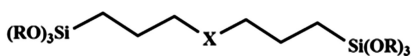


(26)

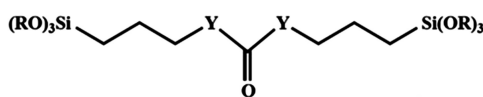


(27)

Functionalized

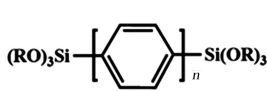


$\text{X}=\text{NH}(28), \text{O}(29), \text{S}(30), \text{SS}(31), \text{SSSS}(32)$

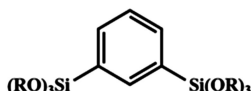


$\text{Y}=\text{NH}(33), \text{O}(34)$

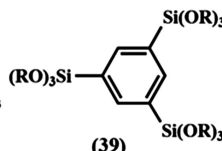
Aromatic



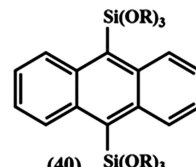
$n=1(35), 2(36), 3(37)$



(38)



(39)



(40)

图 10 用于有机基团引入的硅源

Fig. 10 Silanes used as precursors for importing organic groups

当气凝胶受到弯曲作用力时,柔性有机链首先带动整体发生如图 11 所示的形变,释放部分能量,减少

了硅氧键的受力,因此改善了气凝胶的性能。

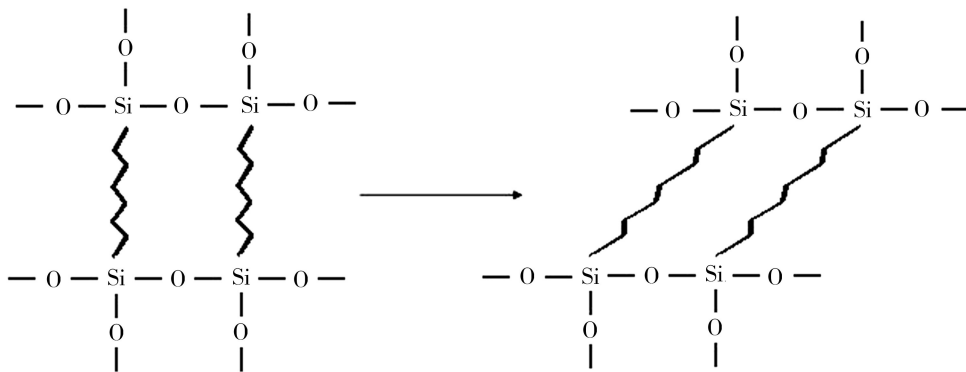


图 11 包含桥结构的 SiO₂ 气凝胶形变示意图

Fig. 11 Deformation of SiO₂ aerogels containing bridged silanes

2.2 研究进展

Meador 等^[30-31]将气凝胶硅源中 40% 的 TEOS 或 TMOS 以 BTMSH[1,6-双(三乙氧基硅基)己烷]替代,从而引入了亚己基链,改善了气凝胶的力学性能,其压缩强度达 23 MPa,并且可以在压缩至 25% 的体积后几乎完全回弹,他还用 TMOS 和 BTSPD(双-[3-(三乙氧基硅)丙基]二硫化物)制备了密度为 0.2 g/cm³ 的气凝胶,同样在压缩至 25% 的体积后回弹^[32]。

不同的桥结构会给改性气凝胶带来不同的性能。Boday 等^[33]用不同的桥结构(1,4-亚苯基和 1,6-亚己基)制备气凝胶进行对比,图 12 是对二者和未改性气凝胶的弯曲强度测试,结果表明,引入亚苯基的气凝胶比引入亚己基的弯曲强度更大,这是由于苯环的空间位阻较大,阻碍了化学键的弯曲,使得苯环在气凝胶弯曲时体现出可变形性更差、刚性更强,而亚己基本身是柔性链,因此含有亚己基的气凝胶强度较低。同时,研究也发现两种基团引入后,弯曲强度都随着气凝胶密度的增加而增加。Loy 和 Shea 等^[34-35]的研究结果认为,可以通过改变桥结构的种类和链长来控制气凝胶的孔结构和可变形性。

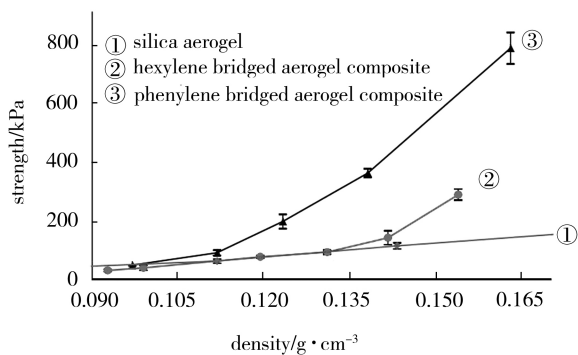


图 12 改性前后 SiO₂ 气凝胶的弯曲强度

Fig. 12 Flexural strengths of SiO₂ aerogels before and after modification

3 结语

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 2 期

改性后的 SiO₂ 气凝胶力学性能明显改善,提高了对压缩、弯曲等形变的承受能力,可以适应更多的结构复杂的应用环境。同时,改性的气凝胶结构可以方便地通过反应物配比和反应条件实现调控。SiO₂ 气凝胶原有的微孔结构并没有因为改性而发生破坏,改性后的气凝胶仍具有较大的比表面积,因此保留了 SiO₂ 气凝胶所具有的低密度和低热导率的特点。此外,有机基团的改性也赋予了气凝胶良好的疏水性,满足防水要求。有机基团改性 SiO₂ 气凝胶因其优异的性能在将来会有十分广阔的应用前景与开发价值。但是,这些改性的气凝胶尚存在某些不足,例如耐高温性较低和超临界制备工艺较复杂等,这些都是需要努力解决的问题。

参考文献

- [1] Soleimani Dorcheh A, Abbasi M H. Silica aerogel, synthesis, properties and characterization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199(1): 10-26
- [2] Bhagat S D, Hirashima H, Rao A V. Low density TEOS based silica aerogels using methanol solvent[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(9): 3207-3214
- [3] Hwang S W, Jung H H, Hyun S H, et al. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 41(2): 139-146
- [4] Akimov Y K. Fields of application of aerogels (review) [J]. Instruments and Experimental Techniques, 2003, 46(3): 287-299
- [5] Hrubesh L W. Aerogel applications [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 335-342
- [6] Gorle B S K, Smirnova I, Dragan M, et al. Crystallization under supercritical conditions in aerogels[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 44(1): 78-84
- [7] Peri J B. Infrared study of OH and NH₂ groups on the surface of a dry silica aerogel[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1966, 70(9): 2937-2945

- [8] Koebel M, Rigacci A, Achard P. Aerogel-based thermal superinsulation; an overview[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 63(3): 315-339
- [9] 李俊宁, 胡子君, 孙陈诚, 等. 高超声速飞行器隔热材料技术研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2011, 41(6): 10-13
- [10] Jones S M, Sakamoto J. Applications of aerogels in space exploration[M]//*Aerogels Handbook*. Springer New York, 2011: 721-746
- [11] Thorne-Banda H, Miller T. Aerogel by cabot corporation: versatile properties for many applications [M]. *Aerogels Handbook*. Springer New York, 2011: 847-856
- [12] Venkateswara Rao A, Bhagat S D, Hirashima H, et al. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 300(1): 279-285
- [13] Nadargi D Y, Latthe S S, Hirashima H, et al. Studies on rheological properties of methyltriethoxysilane (MTES) based flexible superhydrophobic silica aerogels [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 117(3): 617-626
- [14] Nadargi D Y, Rao A V. Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 467(1): 397-404
- [15] Aravind P R, Soraru G D. High surface area methyltriethoxysilane-derived aerogels by ambient pressure drying [J]. *Journal of Porous Materials*, 2011, 18(2): 159-165
- [16] 胡银, 张和平, 黄冬梅, 等. 柔韧性块体疏水二氧化硅气凝胶的制备及表征[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(008): 1037-1041
- [17] Hegde N D, Rao A V. Physical properties of methyltrimethoxysilane based elastic silica aerogels prepared by the two-stage sol-gel process [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(16): 6965-6971
- [18] Venkateswara Rao A, Bhagat S D. Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) sol-gel process [J]. *Solid State Sciences*, 2004, 6(9): 945-952
- [19] 韩桂芳, 沈晓冬, 吴亚迪, 等. 甲基三乙氧基硅烷改性制备疏水 SiO₂ 气凝胶 [J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2010, 32(1): 55-58
- [20] 吴文军, 熊刚, 王钦, 等. 柔性 SiO₂ 气凝胶的制备 [J]. *宇航材料工艺*, 2013, 43(4): 113-117.
- [21] Kanamori K. Liquid-phase synthesis and application of monolithic porous materials based on organic-inorganic hybrid methylsiloxanes, crosslinked polymers and carbons [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, 65(1): 12-22
- [22] Shea K J, Loy D A. Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3306-3319
- [23] Schmidt H. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, 73(1): 681-691
- [24] Ravaine D, Seminel A, Charbouillot Y, et al. A new family of organically modified silicates prepared from gels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986, 82(1): 210-219
- [25] Mascia L. Developments in organic-inorganic polymeric hybrids: ceramers [J]. *Trends in Polymer Science*, 1995, 3(2): 61-66
- [26] Nass R, Arpac E, Glaubitt W, et al. Modelling of ORMOCER coatings by processing [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, 121(1): 370-374
- [27] Ochoa M, Durães L, Beja A M, et al. Study of the suitability of silica based xerogels synthesized using ethyltrimethoxysilane and/or methyltrimethoxysilane precursors for aerospace applications [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 61(1): 151-160
- [28] Durães L, Ochoa M, Rocha N, et al. Effect of the drying conditions on the microstructure of silica based xerogels and aerogels [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 12(8): 6828-6834
- [29] Hayase G, Kanamori K, Fukuchi M, et al. Facile synthesis of marshmallow-like macroporous gels usable under harsh conditions for the separation of oil and water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(7): 1986-1989
- [30] Meador M A B, Scherzer C M, Vivod S L, et al. Epoxy reinforced aerogels made using a streamlined process [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(7): 2162-2168
- [31] Meador M A B, Weber A S, Hindi A, et al. Structure-property relationships in porous 3D nanostructures: epoxy-cross-linked silica aerogels produced using ethanol as the solvent [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(4): 894-906
- [32] Guo H, Nguyen B N, McCorkle L S, et al. Elastic low density aerogels derived from bis [3-(triethoxysilyl) propyl] disulfide, tetramethylorthosilicate and vinyltrimethoxysilane via a two-step process [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(47): 9054-9062
- [33] Boday D J, Stover R J, Muriithi B, et al. Strong, low density, hexylene- and phenylene-bridged polysilsesquioxane aerogel-polycyanoacrylate composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(19): 6371-6377
- [34] Loy D A, Shea K J. Bridged polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid organic-inorganic materials [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(5): 1431-1442
- [35] Shea K J, Loy D A. A mechanistic investigation of gelation. The sol-gel polymerization of precursors to bridged polysilsesquioxanes [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34(9): 707-716

(编辑 李洪泉)