

SiO₂ 气凝胶疏水改性方法研究进展¹

刘明龙, 杨德安

天津大学材料学院先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 (300072)

E-mail: m.dragonliu@163.com

摘要: 文章综述了对 SiO₂ 气凝胶进行疏水改性的技术的最新研究进展, 介绍了溶剂置换-表面改性法, 直接表面改性法和联合前驱体法三种改性方法的改性机制及各种常用的表面改性剂, 并从所制得的最终样品的性能、成本、实用性等方面进行了比较, 从而总结出一种较经济实用的制备方法。

关键词: SiO₂ 气凝胶; 纳米多孔材料; 溶胶-凝胶; 疏水型; 绝热材料

SiO₂ 气凝胶是一种具有独特的纳米多孔网络结构的轻质材料, 因其极低的折射率、热导率和介电常数, 高的比表面积和对气体的选择透过等特性, 而在绝热材料、隔音材料、过滤材料以及催化剂载体等众多领域有着广泛的应用前景, 尤其在作为高性能绝热材料方面受到了普遍关注。由于通常方法制备出的 SiO₂ 气凝胶内表面有大量的硅羟基存在, 它们不仅会因缩聚而引起凝胶块体产生额外收缩, 还能吸附空气中的水分而使气凝胶开裂破碎, 严重影响了气凝胶的声、光、电、热、力学等性能, 限制了它的应用场合。因此, 只有设法对制备的气凝胶进行疏水改性, 增加它在空气中的稳定性和使用寿命, 另外, 再配合一系列增强、增韧措施, 以制成纳米多孔绝热复合材料, 才能在保温工程中发挥出它的真正作用。

1. SiO₂ 气凝胶的疏水改性及原理

SiO₂ 气凝胶通常是由溶胶-凝胶法制备的, 开始制得的醇凝胶固态骨架周围存在着大量溶剂 (包括醇类、少量水和催化剂), 要得到气凝胶, 必须通过干燥以去掉其中的溶剂。然而, 在溶剂干燥过程中, 由于凝胶纳米孔内气-液界面间产生表面张力, 导致邻近的 Si-OH 基团发生缩聚反应, 形成

Si-O-Si 键, 从而产生了不可恢复的收缩; 另外, 这些 Si-OH 基团还可以吸附空气中的水分, 使表面张力增大, 从而使气凝胶块体开裂破碎。有时, 气凝胶内一些未完全反应的 Si-OCH₃ (或 Si-OC₂H₅) 基团随使用时间的延长, 也会吸附空气中的水分, 发生水解-缩聚反应。气凝胶表面这些基团的存在是导致气凝胶性能恶化的主要原因。

因此, 要获得疏水型气凝胶, 就必须采用一定的方法, 将上面的亲水基团取代成疏水稳定的 Si-R 基 (R=CH₃, C₂H₅ 等) 基团。这些基团的存在, 一定程度上会限制气凝胶表面对水分的吸附, 从而避免了在使用时性能的恶化。

2. SiO₂ 气凝胶疏水改性的方法

2.1 溶剂置换-表面改性法

用一定的疏水表面改性剂取代硅凝胶表面的亲水基团是最常用的一种方法。表面改性剂的种类很多, 在实际工作中要根据不同的需要和材料的本身特性来确定。改性剂一般是由亲水基和憎水基组成, 对于硅质气凝胶而言, 其表面含有较多的 Si-OH, -OH 可以与 OH, Cl, COOH, HNCO 等基团反应, 从而使聚硅氧烷与有机聚合物 (如聚酯, 聚氨酯, 环氧树脂等) 得以通过 Si-O 键连接, 大大改善了有机聚合物的耐热、耐湿、抗水

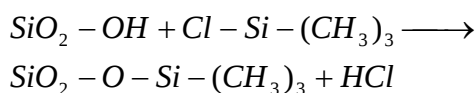
¹ 本课题得到国家自然科学基金委重点项目 (10232030), 天津大学先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室 (x06050) 的资助。

解等特性。因此所选用的改性剂应该是其亲水基团能够与硅质气凝胶上的-OH 起反应的试剂, 根据反应一般可分为酯化反应法、表面接枝改性法、偶联剂法等。其中以偶联剂法最为有效。

在众多的偶联剂中, 以硅烷偶联剂最具有代表性。硅烷偶联剂的通式为: RSiX_3 , 式中: R 为有机基团, X 为某些易于水解的基团, 如氯、甲氧基或乙氧基等。硅烷偶联剂对于表面具有羟基的无机纳米粒子最有效。但如果 R 基团太大, 则可能导致改性后的材料容重无形中增大。

一般而言, 硅烷偶联剂与水反应比与硅凝胶表面羟基反应更为剧烈, 所以应首先通过数步溶剂置换以除去凝胶中的水, 才能保证改性剂能够有效地对凝胶表面的羟基进行改性。所以表面改性之前的溶剂置换是必须的。

在硅烷偶联剂中, 目前研究最多, 公认改性效果最好的是三甲基氯硅烷 [trimethylchlorosilane, TMCS; 分子式为 $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-Cl}$], 其改性机理可由下式表示:



从反应方程式可以看出, 气凝胶表面的 -OH 被硅氧基基团所取代, 改性剂的亲水基团-Cl 与-OH 反应而使气凝胶表面接枝上疏水的含有甲基的基团, 从而改变了气凝胶的表面结构, 减小了气凝胶在干燥过程中因为表面张力而引起的开裂破碎。

S.K. Kang, S.Y. Chol^[1,2], Y.G. Kwon^[2]等对用三甲基氯硅烷改性做了研究, 指出要将制得的醇凝胶先依次分别在无水乙醇和正己烷中进行溶剂置换 (一般是在 24 小时内置换 4 次), 然后再加入 6~10vol%TMCS 的正己烷溶液进行改性 (一般为室温到 50℃, 视改性时间而定), 最后将改性完毕的凝胶块体经 2~3 次正己烷清洗, 除去未反应的三甲基氯硅烷, 干燥后就得到了疏水型的凝

胶。

这种改性方法虽具有较好的表面改性效果, 但以三甲基氯硅烷为改性剂时, 在体系中会留下盐酸, 在连续生产时将对设备造成严重腐蚀。并且为了除去凝胶中的盐酸需要用大量的溶剂洗涤, 这显然提高了操作的复杂性。

H.Yokogawa 等^[3]和 A.P. Rao 等^[4]用六甲基二硅氮烷 [hexamethyldisilazane, HMDZ; 分子式为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$] 进行表面疏水改性, 与 TMCS 相比, 六甲基二硅氮烷作为一种无氯改性剂, 在改性反应过程中不产生 HCl, 对设备的腐蚀性减少, 改性后经简单的洗涤即可直接在常压下干燥获得疏水 SiO_2 气凝胶, 其性能也达到了与 TMCS 改性相同的效果。

2.2 无溶剂置换的表面改性法

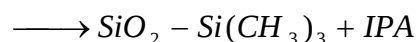
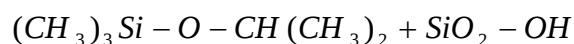
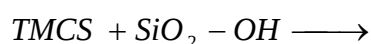
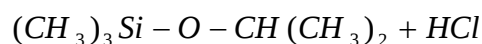
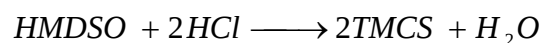
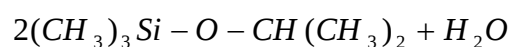
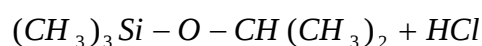
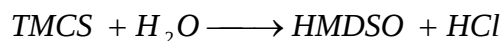
前已述及, 醇凝胶网络孔洞内存在大量溶剂水, 它们将影响改性剂与凝胶表面羟基的反应, 因此, 必须用多步溶剂置换除去这些水。但是, 这需要花费很长的时间, 并且要消耗大量溶剂 (如正己烷), 这必然提高了生产成本和操作复杂性。另外, 由于物质在凝胶内部仅靠扩散来传输, 溶剂置换将会影响到晶粒尺寸的增大 (或者说传输的速度), 而溶剂的回收一般要靠蒸馏作用, 这也需要大量的投资和能源消耗。因此, 不论从经济上, 还是制备原理上, 避免溶剂置换的方法对气凝胶的生产都是有意义的。

这种方法的基本原则就是用一种能溶于水而提供所需要的表面改性基团的改性剂, 与孔洞中的水反应, 使孔洞内变成表面张力小的有机溶剂, 被取代的水能够通过分相, 很容易地从有机溶剂中分离出来。

F. Schwertfeger 等^[5]通过采用三甲基氯硅烷(TMCS)对凝胶进行表面改性, 同时加入它与水反应的产物六甲基二硅氧烷 [hexamethyldisiloxane, HMDSO; 分子式为 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$], 利用 HMDSO 溶于 TMCS 而不溶于水的特性, 使水和改性后的

有机溶剂中的凝胶很容易实现相分离，从而不通过溶剂置换而直接实现表面疏水改性。

为了降低改性剂的成本，C.J. Lee 等^[6]用比较廉价的异丙醇[isopropyl alcohol, IPA; 分子式为 $(CH_3)_2CHOH$]来代替 HMDSO, 通过 IPA/TMCS /n-Hexane 复合改性剂溶液处理醇凝胶，同样避免了溶剂置换反应。这种改性反应的完成是通过以下七步反应来实现的：



此过程可以用图 1 表示。

2.3 联合前驱体 (co-precursor) 改性法

SiO_2 气凝胶的制备是通过硅源前驱体在一定溶剂中水解-缩聚反应完成的。在加入硅源前驱体的同时，加入另一种改性剂，作为联合前驱体，反应时，直接将气凝胶中的 Si-OH 取代为疏水基团。下面以正硅酸甲酯[tetramethoxysilane, TMOS; 分子式为 $(CH_3O)_4Si$]为硅源前驱体，加入甲基三甲氧基硅烷[methyltrimethoxysilane, MTMS; 分子式为 $H_3CSi(OCH_3)_3$]改性^[7,8,9]为例说明这种改性方法的原理：

在一般条件下，研究发现，TMOS 的水解速度要快于 MTMS，反应开始时，TMOS 优先水解，MTMS 在此时只作为一种溶剂存在。所以， SiO_2 基本粒子晶核内不含有烷基基团，而通过水解-缩聚反应形成固体 SiO_2 三维网络结构，反应如下所示：

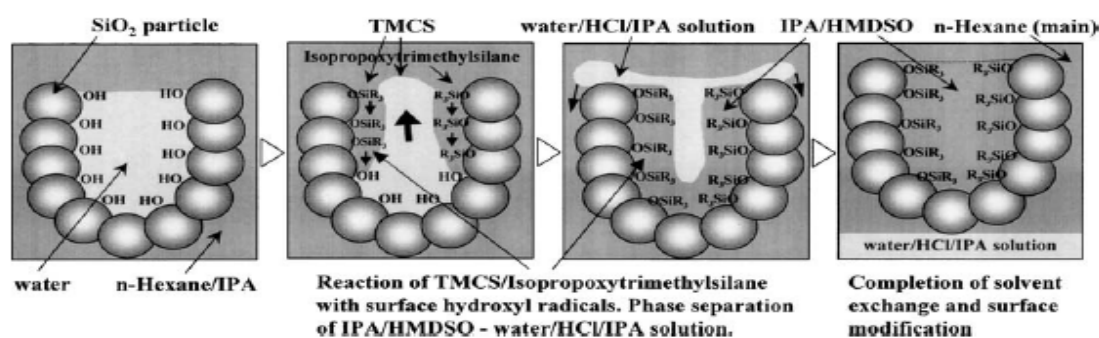
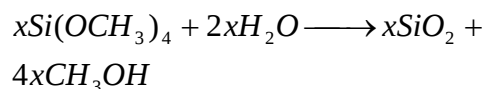
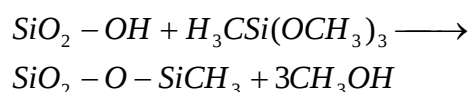


图 1 用 IPA/TMCS/n-Hexane 溶液对 SiO_2 凝胶溶剂置换/表面改性机制^[6]

Fig.1 Solvent exchange/surface modification mechanism of silica wet gels in IPA/TMCS/n-Hexane solution

当溶液中有足够量的 TMOS 发生水解后，MTMS 的水解速度加快，水解反应按下式进行：



这样 Si-OH 基团就被取代为疏水基团而达到改性的目的。

A.V. Rao^[10,11,12]等研究了各种硅源前驱体添加不同改性剂制备的气凝胶，研究发

现:气凝胶疏水性能的好坏取决于加入的作为联合前驱体的有机硅烷中起作用的烷基的数目,加入具有单烷基三烷氧基的有机硅烷改性的材料,接触角较小,疏水性差,但透光性能最好;加入具有三烷基的有机硅烷改性的材料,可使气凝胶材料的密度降低,体积收缩减少,疏水性能有很大提高,并且疏水稳定温度也有增加($>300^{\circ}\text{C}$);加入具有苯基三烷氧基的有机硅烷改性的材料的疏水稳定温度可达 550°C 以上。然而,三烷基有机硅烷(trialkylorganosilane)改性的气凝胶,在长期使用时吸水要多于单烷基有机硅烷(monoalkylsilane)改性的材料(HMDZ除外)。另外,还应提出,用烷基氯硅烷(alkylchlorosilane)改性的材料容易开裂,最后得到的是粉末状材料;而用烷基烷氧基硅烷(alkylalkoxysilane)改性的材料能形成块状材料。可考虑使用的改性材料有:甲基三乙氧基硅烷(methyltriethoxysilane, MTES),三甲基乙氧基硅烷(trimethylethoxysilane, TMES)^[13],六甲基二硅氮烷(hexamethyldisilazane, HMDZ),苯基三乙氧基硅烷(phenyltriethoxysilane, PTES)等。

另一方面,随着 SiO_2 气凝胶应用范围的扩大,快速、廉价制备出性能优异的气凝胶材料成为一个新的课题。由于联合前驱体制备技术的发展,S.D. Bhagat^[14], Fei Shi^[15]等研究了以水玻璃为硅源前驱体,以 TMCS/HMDSO 为联合前驱体,一天制备气凝胶的技术,在不降低疏水性的同时,大大节约了时间,降低了成本,取得了显著突破。

3. 总结

疏水性的好坏将直接影响 SiO_2 气凝胶使用过程中性能恶化的程度;疏水改性的时间很大程度上决定了 SiO_2 气凝胶的制备所需要的时间。因此,对 SiO_2 气凝胶疏水改性方法的研究具有非常重要的意义。随着最近对超级疏水材料^[16](接触角大于 150°)和柔性气凝胶材料^[17,18,19,20]的研究取得了成功,相信 SiO_2 气凝胶的应用领域和在各领

域中的作用将不断增大^[21]。

参考文献

- [1]S.K. Kang, S.Y. Choi. Synthesis of low-density silica gel at ambient pressure: Effect of heat treatment[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 4971-4976.
- [2]Y.G. Kwon, S.Y. Choi. Ambient-dried silica aerogel doped with TiO_2 powder for thermal insulation[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 6075-6079.
- [3]H.Yokogawa, M.Yokoyama. Hydrophobic silica aerogels[J]. J.Non-Cryst. Solids, 1995, 186: 23-29.
- [4]A.P. Rao, G.M. Pajonk, A.V. Rao. Effect of preparation conditions on the physical and hydrophobic properties of two step processed ambient pressure dried silica aerogels[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 3481-3489.
- [5]F. Schwertfeger, D. Frank, M. Schmidt. Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying[J]. J.Non-Cryst. Solids, 1998, 225: 24-29.
- [6]C.J. Lee, G.S. Kim, S.H. Hyun. Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 2237-2241.
- [7]A.Venkateswara Rao, D.Haranath. Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 30: 267-273.
- [8]A.V. Rao, G.M. Pajonk. Effect of methyltrimethoxysilane as a co-precursor on the optical properties of silica aerogels[J]. J.Non-Cryst. Solids, 2001, 285: 202-209.
- [9]A. V. Rao, M. M. Kulkarni. Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 819-825.
- [10]A.V. Rao, M. M. Kulkarni, D.P. Amalnerkar, et al. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/ chloro silanes[J]. Applied Surface Science, 2003, 206: 262-270.
- [11]A.V. Rao, R. R. Kalesh. Comparative studies of the physical and hydrophobic properties of TEOS based silica aerogels using different co-precursors[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4: 509-515.
- [12]S. D. Bhagat, A. V. Rao. Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) sol-gel process[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 4289-4297.
- [13]A. V. Rao, M. M. Kulkarni. Hydrophobic properties of TMOS/TMES-based silica aerogels[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 1667-1677.
- [14]S. D. Bhagat, Y.H. Kim, Y.S. Ahn, J.G. Yeo. Rapid synthesis of water-glass based aerogels by in situ surface modification of the hydrogels[J]. Applied Surface Science, 2006, xxx: xxx-xxx.
- [15]Fei Shi, Lijiu Wang, Jingxiao Liu. Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast

ambient pressure drying process[J]. Materials Letters, 2006, xx: xxx-xxx.

[16]N. D. Hegde, A. V. Rao. Organic modification of TEOS based silica aerogels using hexadecyltrimethoxysilane as a hydrophobic reagent[J]. Applied Surface Science, 2006, xxx: xxx-xxx.

[17]L.A. Capadona, M.B. Meador, A. Alunni, E.F. Fabrizio, et al. Flexible, low-density polymer crosslinked silica aerogels[J]. Polymer, 2006, 47: 5754-5761.

[18]A. V. Rao, S. D. Bhagat, G.M. Pajonk. Synthesis of flexible silica aerogels using

methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor[J]. Journal of Colloid and Interface Science, (2006, 300: 279-285.

[19] E. Vinogradova, M. Estrada, A. Moreno. Colloidal aggregation phenomena: Spatial structuring of TEOS-derived silica aerogels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298:209-212.

[20] S. D. Bhagat, Y.H. Kim, Y.S. Ahn et al. Textural properties of ambient pressure dried water-glass based silica aerogel beads: One day synthesis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, xxx: 237-244..

[21] G.M. Pajonk. Some applications of silica aerogels[J]. Colloid Polym Sci, 2003, 281: 637-651.

Process on the Methods of Hydrophobic Modification of Silica Aerogels

Liu Minglong, Yang Dean

College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology, Ministry of Education, Tianjin (300072)

Abstract

The process on the methods of hydrophobic modification of silica aerogels is reviewed. The mechanisms of the three methods of solvent exchange/surface modification, surface modification and co-precursor and their surface modified agents are introduced. Besides, a comparison for the termination product from the proprieties, prices, practicability and the like were made, and then a relative economical preparation method was obtained.

Keywords: Silica Aerogels; Nano-porous Materials; Sol-gel; Hydrophobic; Thermal insulation

作者简介: 刘明龙(1982.9-), 男, 山东人, 硕士研究生, 研究方向: SiO₂ 气凝胶的制备与改性。