



SiO₂气凝胶微球的制备及其在 织物隔热涂层中的应用

姚利萍,吴明华,李超,王懿佳

(浙江理工大学,a.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;b.纺织科学与工程学院(国际丝绸学院),杭州 310018)

摘 要: 分别以十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、醋酸为乳化剂和催化剂,在水包油分散液中将甲基三甲氧基硅烷(MTMS)水解为硅醇,随后以司班-80(Span-80)为乳化剂将上述水分散液分散于正己烷中,将氨水作为催化剂催化硅醇缩合,经老化、常压干燥制得 SiO₂ 气凝胶微球。探究 DTAB、醋酸、氨水、Span-80 用量及老化时间对 SiO₂ 气凝胶微球形貌、堆积密度和导热性能的影响,测试 SiO₂ 气凝胶微球的热稳定性和疏水性,并将其应用于棉织物的隔热涂层整理。结果表明:当 DTAB 用量为 0.10 g、醋酸用量为 0.100 mL、氨水用量为 1.20 mL、Span-80 用量为 0.80 g、老化时间为 3 h 时,制备所得的 SiO₂ 气凝胶微球具有介孔结构,形貌规整、大小均匀、黏连较少,热稳定性佳,导热系数为 0.0465 W/(m·K),水接触角为 142°;SiO₂ 气凝胶微球涂层织物正面加热至 40.0 °C 时,其正反面温差达 3.2 °C,表现出较好的隔热效果。该研究可为隔热涂层织物的生产和应用提供一定的借鉴。

关键词: SiO₂;气凝胶微球;织物;涂层;隔热性能;疏水性

中图分类号: TS195.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2023)07-0431-09

引文格式:姚利萍,吴明华,李超,等. SiO₂ 气凝胶微球的制备及其在织物隔热涂层中的应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(4):431-439.

Reference Format: YAO Liping, WU Minghua, LI Chao, et al. Preparation of SiO₂ aerogel microspheres and their application in thermal insulation coatings of fabrics[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2023,49(4):431-439.

Preparation of SiO₂ aerogel microspheres and their application in thermal insulation coatings of fabrics

YAO Liping, WU Minghua, LI Chao, WANG Yijia

(a.MOE Key Laboratory of Advanced Textile Material and Preparation Technology;

b.College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk),

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Methyl trimethoxysilane (MTMS) was dispersed in water by dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) and hydrolyzed by acetic acid, ammonia was then added and the mixture was dispersed into hexane by Span-80, and after silyl alcohol condensation and ageing, SiO₂ aerogel microspheres were prepared by normal pressure drying. The effects of DTAB, acetic acid, ammonia, Span-80 as well as the aging time on the morphology, thermal conductivity and bulk density of SiO₂ aerogel microspheres were studied, their thermal stability and hydrophobic performance were investigated, and the heat insulation property of the SiO₂ aerogel microspheres coated fabrics was tested. The results showed that, with 0.10 g of DTAB, 0.100 mL of acetic acid, 1.20 mL of ammonia and 0.80 g of Span-80, after aging for 3 h, the prepared SiO₂ aerogel microspheres were mesoporous materials with regular morphology, uniform size, little adhesion and good thermal stability. Their thermal conductivity was 0.0465 W/(m·K), and the

收稿日期:2022-12-02 网络出版日期:2023-03-01

作者简介:姚利萍(1993—),女,安徽阜阳人,硕士研究生,主要从事纺织品功能整理方面的研究。

通信作者:王懿佳,E-mail:wangyijia@zstu.edu.cn

water contact angle was 142° . When the heating temperature was 40.0°C , the temperature difference between the front and back of SiO_2 aerogel microspheres coated fabrics reached 3.2°C , indicating its good heat insulation effect. This study can provide some support for the production and application of thermal insulating coating fabrics.

Key words: SiO_2 ; aerogel microspheres; fabrics; coating; heat insulation performance; hydrophobicity

0 引言

近年来,气候变化异常,极端高温天气在世界各地频现,严重影响着人们的日常生活。织物隔热涂层可阻隔、反射或辐射太阳能,有效降低织物覆盖物内部温度,减少降温设备使用造成的能源消耗,在纺织行业具有良好的应用前景^[1-3]。

二氧化硅(SiO_2)气凝胶是一种低密度、低导热性、高孔隙率、高比表面积的纳米多孔材料^[4],被广泛应用于隔热保温^[5-7]、催化^[8]、环境修复^[9]等领域。然而,目前 SiO_2 气凝胶在制备时存在工艺复杂、强度低、形状尺寸不易控制等缺点;且 SiO_2 气凝胶一般以块体形式存在,在涂层整理时需进一步粉碎成粉末,这不仅破坏了气凝胶的内部结构,还会影响实际隔热效果^[10]。相比之下, SiO_2 气凝胶微球尺寸较小、无需粉碎,可直接应用于织物涂层整理;球形还具有一定的耐剪切力作用,可在整理过程中保持气凝胶的内部结构,避免因气凝胶内部结构破坏而造成的隔热效果下降,具有良好的应用前景。然而, SiO_2 气凝胶微球的亲水性会在制备过程中产生较强的毛细管力,容易导致气凝胶的骨架结构坍塌;另外,在涂层整理过程中,整理液易进入并填充气凝胶内部孔隙结构,从而影响涂层织物的隔热效果。因此,为实现涂层织物的隔热性能,需对 SiO_2 气凝胶微球进行疏水改性。

目前已报道的 SiO_2 气凝胶微球的疏水改性方法主要有表面后处理法和原位改性法两种。表面后处理法需制备 SiO_2 气凝胶微球,然后再通过疏水化合物对微球进行疏水改性。翟晓瑜等^[11]以正硅酸乙酯为硅源、以三甲基氯硅烷为改性剂,制得具有一定疏水性能的 SiO_2 气凝胶微球。然而,这种表面改性工艺不仅耗时费力,且需消耗大量有机溶剂。原位改性法则以含有疏水基团的化合物为硅源前驱体,无需进行后续改性即可直接制得疏水 SiO_2 气凝胶微球,可有效简化工艺流程、降低生产成本。Yun 等^[12]以含有疏水基团的甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为硅源前驱体、以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为乳化剂制备水分散液,经醋酸催化水解后,加入正己

烷中形成油包水乳液,并在氨水的催化下继续缩合,经老化、常压干燥后,即可直接制得接触角高达 172° 的超疏水 SiO_2 气凝胶微球。然而,在这一过程中,由于正己烷中没有乳化剂存在,水分散液在正己烷中形成的油包水乳液乳滴较大,致使制得的 SiO_2 气凝胶微球粒径较大,约达 $300\ \mu\text{m}$ 。采用这一方法所制微球虽具有优异的疏水性,但无法满足织物整理要求。因此,对 SiO_2 气凝胶微球的制备工艺进行开发与优化,进一步调控其粒径和微观形貌,制备平均粒径在 $10\ \mu\text{m}$ 左右、可直接用于织物隔热涂层整理的疏水 SiO_2 气凝胶微球具有一定的现实意义。

本文以十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)为乳化剂、以醋酸为催化剂,在去离子水中将硅源前驱体 MTMS 水解为硅醇;随后,以司班-80(Span-80)为乳化剂,将上述水分散液分散于正己烷中,以氨水为催化剂催化硅醇缩合,经老化、常压干燥制备 SiO_2 气凝胶微球。探究 DTAB、醋酸、氨水、Span-80 用量及老化时间等制备工艺条件对 SiO_2 气凝胶微球形貌、堆积密度和导热性能的影响,测试微球的热稳定性和疏水性能,并将制得的 SiO_2 气凝胶微球应用于棉织物的隔热涂层,探究涂层织物的隔热性能。该研究可为隔热涂层织物的生产和应用提供一定的技术借鉴。

1 实验

1.1 主要实验药品与仪器

甲基三甲氧基硅烷(MTMS,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),司班-80(Span-80,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),十二烷基三甲基溴化铵(DTAB,分析纯,阿拉丁生化科技有限公司),氨水(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),醋酸(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),正己烷(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),去离子水(自制),水性聚氨酯(WPU,F0402,固含量 35%,工业级,深圳吉田化工有限公司),分散剂(脂肪醇聚氧乙烯醚 7,工业级,山东临沂绿森化工有限公司),增稠剂(TF-3181BA,工业级,浙江传化股份有限公司)。

TPS2500 型 Hot Disk 热常数分析仪(瑞典 Hot

Disk 公司),扫描量热及热重同步仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司),JW-BK100C 比表面积及孔径分析仪(北京精微高博科学技术有限公司),Phenom pro 台式扫描电子显微镜(复纳科学仪器有限公司),Nicolet Is20 型傅里叶变换红外光谱仪(赛默飞世尔科技中国有限公司),DSA 20 型视频接触角测量仪(德国 Kruss 公司),YET-620L 热电偶温度仪(深圳宇问加壹传感系统有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 SiO₂ 气凝胶微球的制备

将 DTAB 溶解于 30.0 mL 去离子水中,加入 10.0 mL MTMS,搅拌形成水包油乳液;用醋酸调节 pH 至 3~4,水解 15 min,再用 0.5 mol/L 的氨水调节 pH 至 8 左右,得到水分散液。随后,迅速将上述水分散液加入到 120.0 mL 溶有 Span-80 的正己烷中,快速搅拌形成油包水乳液,继续缩合凝胶 10~15 min。过滤分离凝胶,将得到的湿凝胶微球用无水乙醇洗涤,浸泡老化 3 h 后抽滤,在 80 °C 下干燥得到 SiO₂ 气凝胶微球。

1.2.2 SiO₂ 气凝胶涂层织物的制备

将 SiO₂ 气凝胶微球和 1.5 g 分散剂脂肪醇聚氧乙烯醚 7 加入去离子水中,超声处理 30 min,然后加入 20.0 g 涂层剂 WPU 和 1.0 g 增稠剂 TF-3181BA,搅拌均匀,得到涂层整理剂。将该涂层整理剂对纯棉织物(20 cm×20 cm)进行直接涂层,制备 SiO₂ 气凝胶涂层织物。涂层工艺为:单面涂层(22 g/m²)→预烘(90 °C,3 min)→焙烘(150 °C,5 min)。

1.3 测试与表征

1.3.1 堆积密度测试

准确称取质量为 m 的 SiO₂ 气凝胶微球,装入已称重精密量筒,振动充实至刻度不变,读出体积 V ,根据堆积密度 $\rho = m/V$ 计算 SiO₂ 气凝胶微球的堆积密度。

1.3.2 导热系数测试

利用热常数分析仪测试 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数。

1.3.3 化学结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪表征 SiO₂ 气凝胶微球的化学结构。

1.3.4 表面形貌表征

采用台式扫描电子显微镜(SEM)观察 SiO₂ 气凝胶微球和涂层织物的微观形貌。

1.3.5 孔径及分布测试

在氮气环境下,采用比表面积及孔径分析仪测

定 SiO₂ 气凝胶微球的吸附-脱附曲线及孔径分布。测定前,样品在 180 °C 真空条件下脱气处理 10 h。

1.3.6 热重测试

在氮气环境下,采用热重分析仪对样品的热分解过程进行分析测试,测试温度:30~800 °C;升温速率:10 °C/min。

1.3.7 水接触角测试

采用接触角测试仪在 25 °C 下进行测试。将 SiO₂ 气凝胶微球粉末在测试台上铺开压平,在其表面滴水,并使用数码相机置于平视位置拍照。

1.3.8 隔热性能测试

将涂层织物正面放置在热电偶温度仪的加热平台上,使织物正面升温至 40 °C,保持稳定后,测试织物反面温度为 T ,根据 $\Delta T = 40 - T$ 计算织物正反面温差。

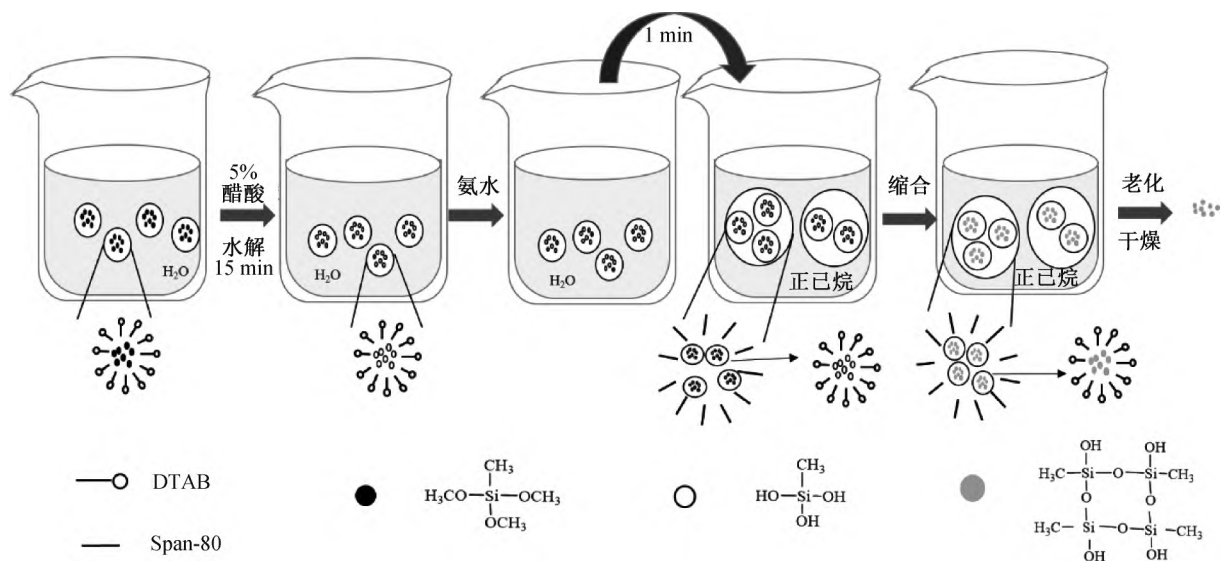
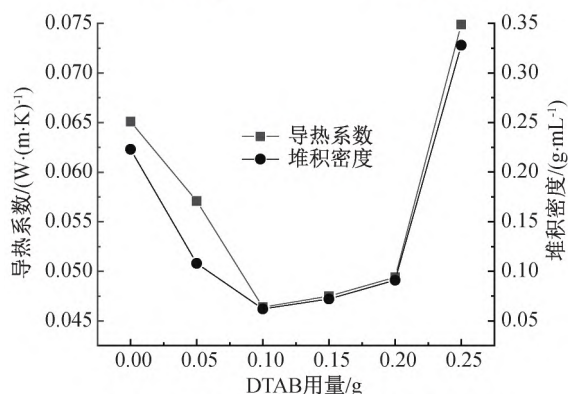
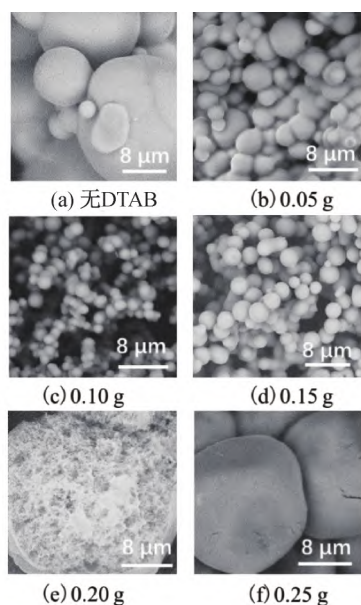
2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 气凝胶微球制备工艺条件优化

SiO₂ 气凝胶微球的制备过程示意图如图 1 所示,具体步骤如下:a)表面活性剂 DTAB 乳化疏水 MTMS 于去离子水中,形成水包油乳液,加入质量分数为 5%的醋酸。此时,疏水性的 MTMS 会逐渐水解,形成亲水三羟基硅烷,并向乳滴界面扩散;同时,在 MTMS 水解过程中,由于醋酸的酸催化作用,亲水三羟基硅烷缩合形成 Si—O—Si 键,并由乳滴外向内部发展。b)加入氨水,得到水包油分散液,并将此分散液快速加入正己烷中,在表面活性剂 Span-80 的作用下形成稳定的油包水乳液。此时,在氨水的碱催化作用下,油包水乳液的水包油分散液滴中,三羟基硅烷继续快速缩合,形成疏水交联网络结构,制得湿凝胶。c)将湿凝胶在无水乙醇中老化,经常温干燥得到具有一定骨架强度的 SiO₂ 气凝胶微球^[13]。由此可见,DTAB、醋酸、氨水、Span-80 的用量和老化时间等工艺参数对 SiO₂ 气凝胶微球的形成具有重要影响,需在制备过程中对上述条件进行优化,实现对 SiO₂ 气凝胶微球粒径大小和微观形貌的调控。

2.1.1 DTAB 的用量

乳化剂 DTAB 影响水相体系中水包油乳滴的大小和稳定性,决定 SiO₂ 气凝胶微球的粒径大小及分布。不同 DTAB 用量下制得的 SiO₂ 气凝胶微球的微观形貌如图 2(a)~(f)所示。随着 DTAB 用量的增加,SiO₂ 气凝胶微球逐渐成型,当 DTAB 用量为 0.10 g 时,微球形貌最规整、粒径最均一。随着 DTAB 用量继续增加,SiO₂ 气凝胶微球逐渐出现黏

图 1 SiO_2 气凝胶微球的制备过程示意图

(g) 导热系数和堆积密度随DTAB用量变化曲线

图 2 不同 DTAB 用量下 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图像

及导热系数和堆积密度变化曲线

连,进而合并成粒径较大、形状不规则的颗粒。这是由于 DTAB 用量较少时,DTAB 相对 MTMS 的质

量比例小,只能乳化 MTMS 形成粒径较大的乳滴,导致最终 SiO_2 气凝胶微球的粒径过大;当 DTAB 用量过多时,DTAB 乳化 MTMS 形成的乳滴数量多、乳滴粒径小,乳滴间碰撞增多,致使体系不稳定,导致大粒径不规则颗粒的出现^[14]。 SiO_2 气凝胶微球的堆积密度和导热系数测试结果与其微观形貌状态保持一致,如图 2(g)所示。它们均随着 DTAB 用量的增加呈现先下降后上升的趋势;当 DTAB 用量为 0.10 g 时, SiO_2 气凝胶微球的堆积密度最小、导热系数最低,分别为 0.062 g/mL 和 0.0467 W/(m·K)。

2.1.2 醋酸的用量

酸催化剂醋酸决定 MTMS 的水解速率和缩合速率,影响水包油乳滴中亲水物质(MTMS 水解产物)与疏水物质(未水解的 MTMS 和少量缩合产物)的比例以及它们在乳滴中的扩散状态,进而影响 SiO_2 气凝胶微球的分散性能。不同醋酸用量下制得的 SiO_2 气凝胶微球的微观形貌如图 3(a)~(f)所示。所有 SiO_2 气凝胶微球的粒径大小和粒径分布相差较小,但随着醋酸用量的增加,其黏连程度呈现出先下降后上升的趋势,醋酸用量为 0.100 mL 时,微球形貌最规整、黏连相对较少。这是由于醋酸用量较少时,MTMS 水解速度较慢,水包油乳滴中可能还存在少量未水解完全、带有部分羟基的 MTMS。在后续缩合过程中,油包水乳液的水包油分散液滴内,亲水 MTMS 水解产物的含量逐渐减少、疏水缩合产物的比例逐渐增加,这些未水解完全的 MTMS 可能会扩散至分散液滴的油水界面,并在界面间通过已水解得到的部分硅羟基脱水缩合,造成颗粒黏连;当醋酸用量过多时,MTMS 水解速

度较快,水包油乳滴中,亲水三羟基硅烷快速向乳滴的油水界面扩散,甚至突破界面进入水相。在后续缩合过程中,油包水乳液的水相体系中,这些溢出的三羟基硅烷分别与不同水包油分散液滴油水界面的三羟基硅烷发生反应,造成颗粒黏连^[15]。SiO₂气凝胶微球的堆积密度和导热系数测试结果同样与其微观形貌状态保持一致,如图3(g)所示。从图3(g)中可以看出,当醋酸用量为0.100 mL时, SiO₂气凝胶微球的堆积密度最小、导热系数最低,分别为0.045 g/mL和0.0461 W/(m·K)。

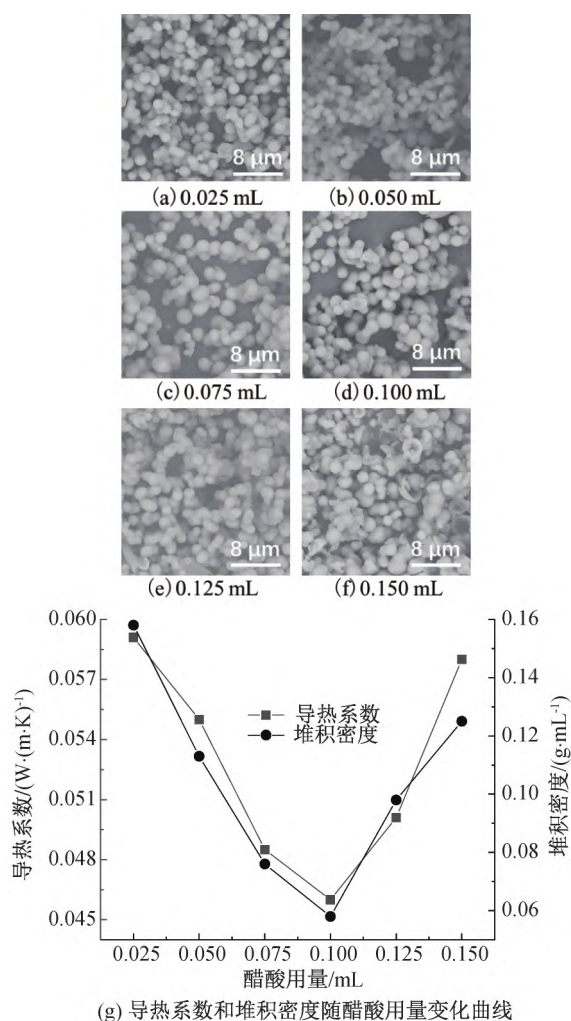


图3 不同醋酸用量下 SiO₂ 气凝胶微球的 SEM 图像及导热系数和堆积密度变化曲线

2.1.3 氨水的用量

碱催化剂氨水决定三羟基硅烷的缩合速率,影响油包水乳液的水包油分散液滴中亲水物质(未经缩合的三羟基硅烷)与疏水物质(部分缩合和完全缩合产物)的比例和它们在乳液中的扩散状态,同样影响 SiO₂ 气凝胶微球的分散性能。不同氨水用量下制得的 SiO₂ 气凝胶微球的微观形貌如图4(a)–(f)

所示。当氨水用量较少时,微球的黏连较为严重;当氨水用量较多时,微球的粒径均一性较差。当氨水用量为1.20 mL时,微球粒径最均一、黏连较少。这是由于氨水用量较少时,三羟基硅烷缩合速度较慢,由于其具有较强的亲水性,部分未反应的三羟基硅烷可能从水包油分散液滴中溢出,进入油包水乳液的水相,并在后续缩合过程中与水包油分散液滴油水界面的三羟基硅烷发生反应,造成颗粒黏连。当氨水用量过多时,三羟基硅烷缩合速度过快,使所制微球在粒径上出现较大差别^[16]。不同氨水用量下 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数和堆积密度如图4(g)所示,从中可以看出,当氨水用量为1.20 mL时, SiO₂ 气凝胶微球的堆积密度最小、导热系数最低,分别为0.0476 g/mL和0.0468 W/(m·K)。

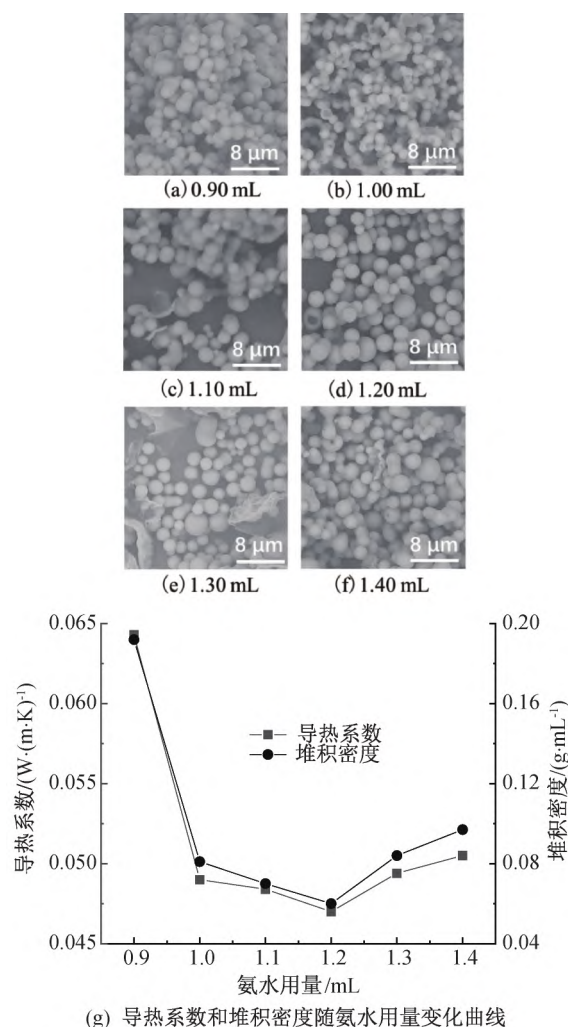


图4 不同氨水用量下 SiO₂ 气凝胶微球的 SEM 图像及导热系数和堆积密度变化曲线

2.1.4 Span-80 的用量

乳化剂 Span-80 影响油包水乳液的稳定性,为乳液中水包油乳滴中的缩合反应提供稳定的反应微

环境。不同 Span-80 用量下制得的 SiO_2 气凝胶微球的微观形貌如图 5(a)–(f) 所示。当 Span-80 用量较少时,微球形度不好、黏连严重,且粒径大小不均;当 Span-80 用量为 0.80 g 时,微球形貌最规整、黏连较少、粒径相对均一;当 Span-80 用量较多时,微球存在一定黏连,粒径大小存在较为明显的差异。这是由于 Span-80 用量较少时,正己烷/水混合体系中,油包水乳液稳定性差,因而无法为三羟基硅烷的缩合提供稳定的微环境,油包水乳液的水包油分散液滴可能溢出至正己烷中。由于环境亲疏水性的变化,这些水包油分散液滴无法继续稳定存在、甚至被彻底破坏,造成颗粒的不成型和严重黏连;当 Span-80 用量过多时,其包裹水分散液形成的油包水乳液多,相互间碰撞增多,使整个反应体系变得不稳定,甚至造成水包油分散液滴中少量三羟基硅烷的溢出。这些溢出的三羟基硅烷可能在后续的缩合过程中,通过与不同水包油分散液滴油水界面的三羟基硅烷发生反应,导致微球粒径的不均及部分黏连的产生^[13]。不同 Span-80 用量下 SiO_2 气凝胶微球的导热系数和堆积密度如图 5(g) 所示,从中可以看出,Span-80 用量为 0.80 g 时, SiO_2 气凝胶微球的堆积密度最小、导热系数最低,分别为 0.0473 g/mL 和 0.0469 W/(m·K)。

2.1.5 老化时间

老化时间作为缩合过程的延伸,会直接影响 SiO_2 气凝胶微球的网络结构交联程度。不同老化时间下制得的 SiO_2 气凝胶微球的微观形貌如图 6(a)–(f) 所示。当老化时间较短和较长时,微球形度均不佳、易形成缺陷,且存在较严重的黏连。当老化时间为 3 h 时,微球形貌最规整、黏连较少。这是由于老化时间较短时,颗粒的骨架强度不够,由于毛细管效应的存在,在干燥过程中极易发生塌缩,造成微球形貌的不规整及缺陷的产生;当老化时间过长时,颗粒中胶体粒子的聚集黏连程度不断增加,形成骨架强度更高的气凝胶微球,这一结果虽有利于提升气凝胶微球的强度,但也会造成微球孔隙的过度增加,致使气凝胶微球的孔隙率过高,形成缺陷,影响球形度^[17]。不同老化时间下 SiO_2 气凝胶微球的导热系数和堆积密度如图 6(g) 所示,从中可以看出,当老化时间为 3 h 时, SiO_2 气凝胶微球的堆积密度最小、导热系数最低,分别为 0.0469 g/mL 和 0.0465 W/(m·K)。

综上所述,当 DTAB 用量为 0.10 g、醋酸用量为 0.100 mL、氨水用量为 1.20 mL、Span-80 用量为

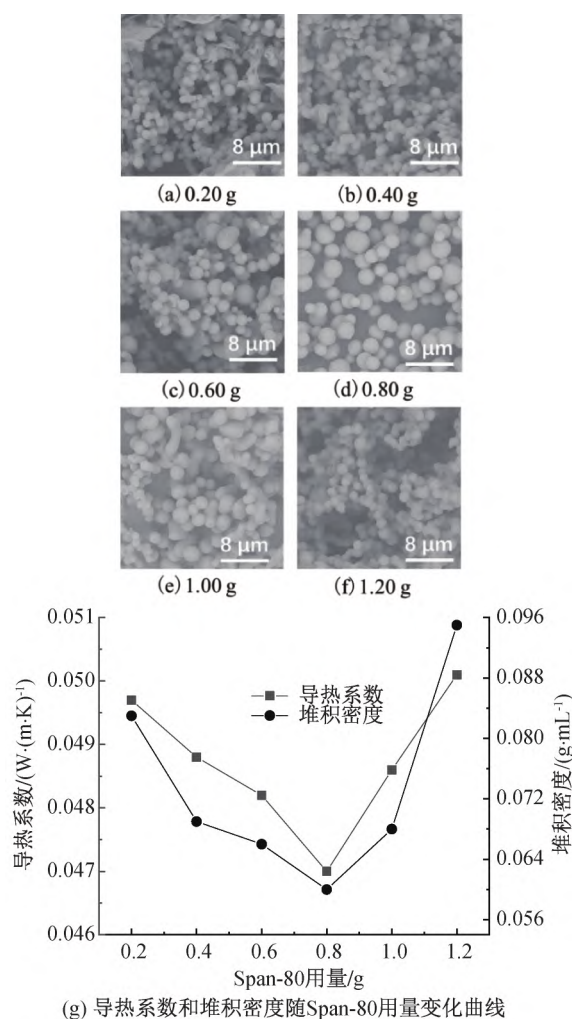


图 5 不同 Span-80 用量下 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图像及导热系数和堆积密度变化曲线

0.80 g,老化时间为 3 h 时,可制得形貌规整、大小均匀、黏连较少的 SiO_2 气凝胶微球,其堆积密度小、导热系数低,分别为 0.0469 g/mL 和 0.0465 W/(m·K)。

2.2 SiO_2 气凝胶微球的性能分析

2.2.1 化学结构

硅源前驱体 MTMS、水解产物三羟基硅烷和产物 SiO_2 气凝胶微球的红外光谱如图 7 所示。与 MTMS 相比,水解产物红外谱图中保留了疏水甲基的伸缩振动峰 ($3000 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$),出现了明显的—OH 伸缩振动峰 ($3500 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$) 和 Si—O—Si 振动峰 (1042 cm^{-1}),表明在醋酸催化下,MTMS 水解产生大量硅羟基,且部分硅羟基已经开始缩合。 SiO_2 气凝胶微球的红外光谱中,归属于气凝胶网络结构的 Si—O—Si 振动峰 ($1200 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) 和 Si—C 振动峰 ($1270, 785 \text{ cm}^{-1}$) 显著增强,表明 SiO_2 气凝胶微球交联网络的形成和大量疏水性甲基的存在^[18-19]。

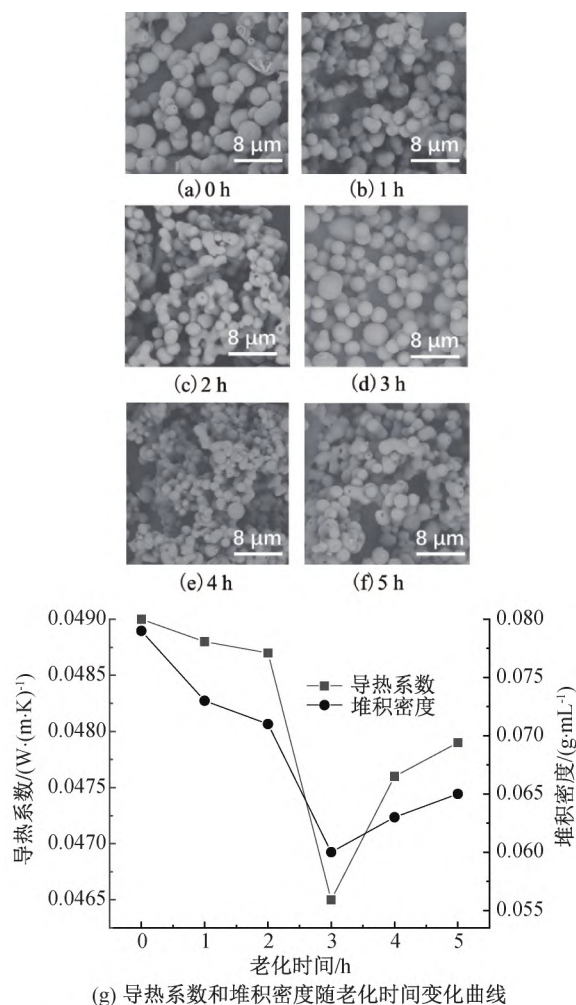


图6 不同老化时间下 SiO₂ 气凝胶微球的 SEM 图像及导热系数和堆积密度变化曲线

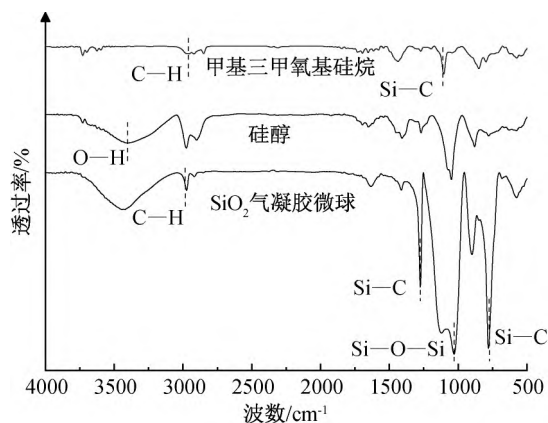


图7 硅源前驱体 MTMS、水解中间产物和 SiO₂ 气凝胶微球的红外光谱

2.2.2 孔径大小及分布

SiO₂ 气凝胶微球的孔径大小及分布是影响其隔热性能的关键因素。SiO₂ 气凝胶微球的 N₂ 吸附脱附等温曲线如图 8(a) 所示,从中可以看出,气凝胶微球 N₂ 吸附脱附等温曲线属于典型的 IV 型曲

线:在 P/P_0 较低时,吸附量上升缓慢;随着 P/P_0 的增加,由于毛细管凝聚作用,吸附量显著增加。SiO₂ 气凝胶微球的孔径分布如图 8(b) 所示, SiO₂ 气凝胶微球的孔径主要分布在 3~18 nm, 孔径分布相对集中,具有良好的介孔结构。

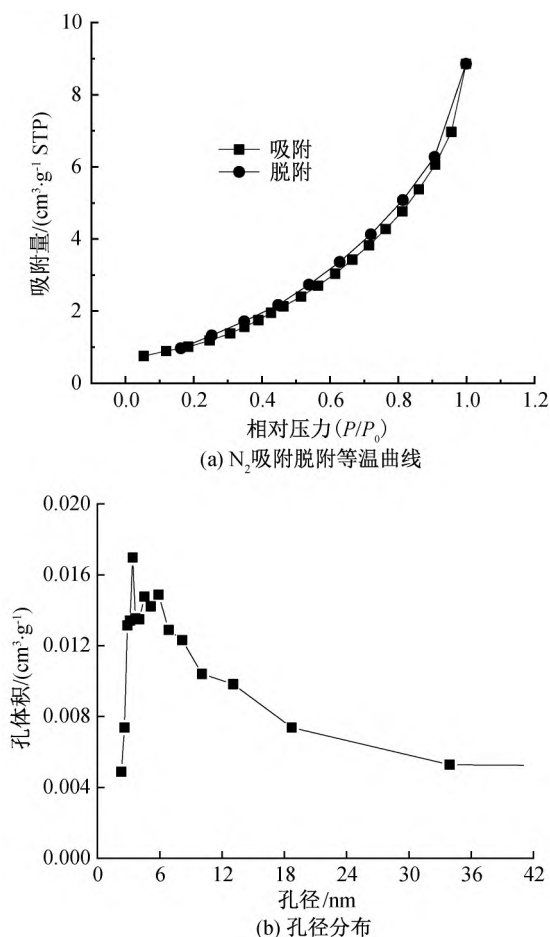


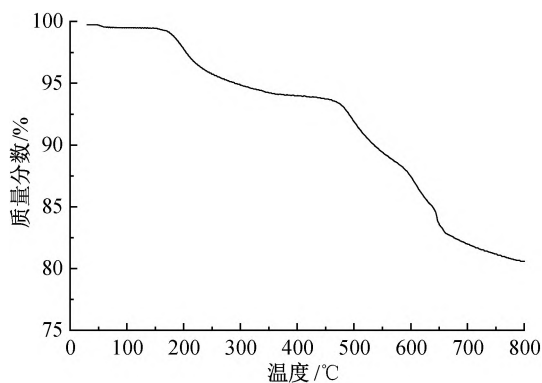
图8 SiO₂ 气凝胶微球的 N₂ 吸附脱附等温曲线和孔径分布

2.2.3 热稳定性

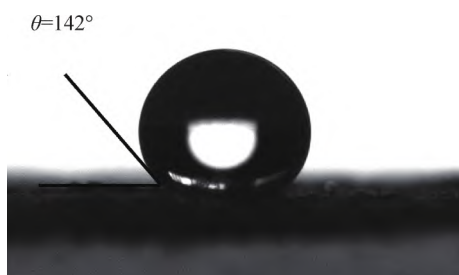
为保证 SiO₂ 气凝胶微球在织物整理过程中高温焙烘下的稳定性,测试了气凝胶微球的热重(TG)分析曲线。SiO₂ 气凝胶微球在 N₂ 条件下的 TG 曲线如图 9 所示,在升温过程中, SiO₂ 气凝胶微球主要在 164~372 °C 和 462~785 °C 时出现部分质量损失。前者失重为 5.7%,主要为气凝胶微球内部结合的水以及部分小分子物质的蒸发;后者失重为 13.5%,主要为气凝胶骨架上疏水基团—CH₃ 的热氧化所致^[20],这一结果也与气凝胶结构中疏水甲基的理论含量相符。当升温至 800 °C 时, SiO₂ 气凝胶微球总失重未超过 20.0%,表现出出色的热稳定性。

2.2.4 疏水性

SiO₂ 气凝胶微球的水接触角测试结果如图 10 所示。水珠在微球表面的接触角 θ 为 142°,表明该

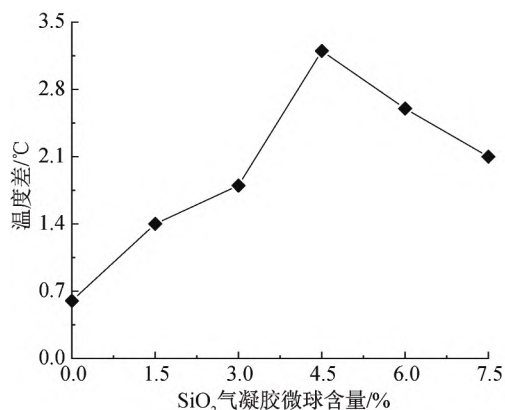
图9 SiO_2 气凝胶微球在 N_2 氛围下的热失重曲线

气凝胶具有较好的疏水性,可在后续织物整理中有效避免整理液进入气凝胶孔隙,为整理织物的隔热性能提供了保障。同时,这一结果也表明了,以含有疏水基团的硅源前驱体为原料,无需后续疏水改性,即可通过常压干燥直接制备疏水 SiO_2 气凝胶微球,有效简化了制备工艺、改善了制备条件。

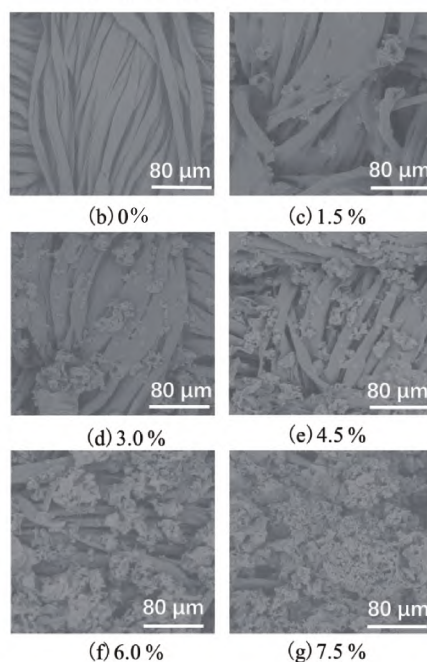
图10 SiO_2 气凝胶微球的水接触角测试图

2.3 SiO_2 气凝胶在织物隔热涂层中的应用

SiO_2 气凝胶微球在整理剂中的含量是影响整理织物隔热效果的重要因素。当 WPU 含量为 20.0%、分散剂含量为 1.5%、增稠剂含量为 1.0% 时,不同 SiO_2 气凝胶微球用量的涂层整理织物的隔热性能如图 11(a) 所示。从图 11(a) 中可知, SiO_2 气凝胶微球涂层织物正面温度加热至 40.0 $^{\circ}\text{C}$ 时,随着 SiO_2 气凝胶微球含量的增加,织物的正反面温差呈现先上升后下降的趋势,且在整理剂中 SiO_2 气凝胶微球含量为 4.5% 时达到最佳,为 3.2 $^{\circ}\text{C}$ 。这一结果与 SiO_2 气凝胶微球在织物上的含量及分布状态直接相关,如图 11(b) — (g) 所示,随着整理剂中 SiO_2 气凝胶微球含量的增加,织物表面 SiO_2 气凝胶微球的含量也随之提高。当 SiO_2 气凝胶微球用量为 4.5% 时,织物涂层状态较好, SiO_2 气凝胶微球在织物表面数量较多、且分散均匀;若 SiO_2 气凝胶微球用量继续增加,织物表面被大量微球覆盖,出现微球团聚、分布不均等现象,导致织物整体隔热性能的下降。



(a) 涂层织物正反面温差曲线

图11 不同 SiO_2 气凝胶微球含量下涂层织物的正反面温差曲线和 SEM 图像

综上所述,当 SiO_2 气凝胶微球含量 4.5%、WPU 含量 20.0%、分散剂含量 1.5%、增稠剂含量 1.0% 时, SiO_2 气凝胶微球涂层织物具有较好的隔热性能, SiO_2 气凝胶微球涂层织物正面温度加热至 40.0 $^{\circ}\text{C}$ 时,其正反面温差可达 3.2 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结 论

本文以 DTAB 为乳化剂、醋酸为催化剂,在水包油分散液中将硅源前驱体 MTMS 水解为硅醇;随后以 Span-80 为乳化剂将上述水分散液分散于正己烷中,再以氨水为催化剂催化硅醇缩合,经老化、常压干燥制得 SiO_2 气凝胶微球。探究气凝胶微球的制备条件对气凝胶微球的堆积密度、导热性能、热稳定性和疏水性能的影响,并将其直接应用于棉织物涂层整理,测试所得涂层织物的隔热性能。所得

主要结论如下:

a)当DTAB用量为0.10 g、醋酸用量为0.100 mL、氨水用量为1.20 mL、Span-80用量为0.80 g、老化时间为3 h时, SiO₂气凝胶微球形貌规整、大小均匀、黏连较少,具有较好的隔热性能,其堆积密度和导热系数分别为0.0469 g/mL和0.0465 W/(m·K)。

b)制得的SiO₂气凝胶微球具有介孔结构,热稳定性佳,并具有一定的疏水性能,水接触角为142°。

c)当整理液中SiO₂气凝胶微球含量为4.5%、WPU含量为20.0%、分散剂含量为1.5%、增稠剂含量为1.0%时, SiO₂气凝胶微球涂层整理织物具有较好的隔热效果;加热温度为40.0℃时,织物正反面温差可达3.2℃。

参考文献:

- [1] 李金哲, 赵永欢, 郑长勇, 等. SiO₂-Al₂O₃ 复合气凝胶自清洁隔热涂层织物的制备及性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(6): 848-855.
- [2] Wang J M. Preparation and properties of SiO₂ aerogel and fabric composite based on polyurethane [J]. Integrated Ferroelectrics, 2018, 189(1): 36-43.
- [3] Lin L, Li Z Y, Mao H Y, et al. Optically active polyurethane/silica aerogel coated cotton fabrics for thermal protection[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8: 681678.
- [4] 宫学斌, 刘元军, 赵晓明. 热防护用气凝胶材料的研究进展[J]. 纺织学报, 2022, 43(6): 187-196.
- [5] 李伟胜, 赵苏, 吕毅涵. 二氧化硅气凝胶在反射隔热涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(6): 316-322.
- [6] 张德忠. 二氧化硅气凝胶在保温隔热领域中的应用[J]. 化学研究, 2016, 27(1): 120-127.
- [7] 夏立建, 王波, 卢伟, 等. 二氧化硅气凝胶的制备及其在隔热涂层材料中的应用进展[J]. 现代涂料与涂装, 2019, 22(12): 36-40.
- [8] Tobin Z M, Posada L F, Bechu A M, et al. Preparation and characterization of copper-containing alumina and silica aerogels for catalytic applications[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 84(3): 432-445.
- [9] Peiris Weerasinghe M N, Klabunde K J. Chromium oxide loaded silica aerogels: Novel visible light photocatalytic materials for environmental remediation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, 254: 62-70.
- [10] Yue S, Li X L, Yu H J, et al. Preparation of high-strength silica aerogels by two-step surface modification via ambient pressure drying [J]. Journal of Porous Materials, 2021, 28(3): 651-659.
- [11] 翟晓瑜, 张秋禹, 王小强, 等. 亚微米 SiO₂ 微球的制备与改性[J]. 化学工程, 2010, 38(3): 72-75.
- [12] Yun S, Luo H J, Gao Y F. Superhydrophobic silica aerogel microspheres from methyltrimethoxysilane: rapid synthesis via ambient pressure drying and excellent absorption properties [J]. RSC Advances, 2014, 4(9): 4535-4542.
- [13] 刘霄昱, 陈琦峰, 黄智明, 等. SiO₂ 气凝胶微球及其性能研究[J]. 陶瓷, 2018(6): 27-33.
- [14] 王雪枫, 吴林后, 田玲, 等. DTAB 表面活性剂在硅气凝胶干燥中的应用[J]. 无机盐工业, 2013, 45(7): 31-34.
- [15] Yu Y X, Guo D Q, Fang J Y. Synthesis of silica aerogel microspheres by a two-step acid-base sol-gel reaction with emulsification technique [J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(3): 621-628.
- [16] 余煜玺, 马锐, 王贯春, 等. 微观结构可控的 SiO₂ 气凝胶的制备与表征[J]. 核动力工程, 2020, 41(S1): 140-146.
- [17] 翟作昭, 王莎莎, 赵军平, 等. 凝胶老化时间对炭气凝胶结构及电化学性能影响[J]. 炭素技术, 2018, 37(3): 17-21.
- [18] 贺香梅, 徐壁, 蔡再生. MTMS 基 SiO₂ 气凝胶的制备及其影响因素[J]. 广东化工, 2014, 41(1): 21-22, 34.
- [19] Wang X W, Deng X, Wu L L, et al. Facile preparation of mechanically strong polyvinyl alcohol/MTMS aerogel composites with improved thermal stability[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2021, 23(12): 261.
- [20] Li Z, Cheng X D, He S, et al. Characteristics of ambient-pressure-dried aerogels synthesized via different surface modification methods [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 76(1): 138-149.

(责任编辑:刘国金)