



基于聚乙二醇(PEG)胶束模板法的 SiO₂ 气凝胶微球制备及性能分析

高 雷^{1a}, 李 超^{1a}, 赵惠莹^{1a}, 吴明华^{1b,1c,1d}, 王懿佳^{1b,1c,1d,2}

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

c. 生态染整技术教育部工程研究中心; d. 绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心, 杭州 310018;

2. 浙江理工大学桐乡研究院, 浙江嘉兴 314500)

摘 要: 为提高二氧化硅(SiO₂)气凝胶微球的形貌规整度和疏水性, 以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为前驱体, 聚乙二醇(PEG)为软模板, 水和乙醇为溶剂, 氨水为催化剂和 PEG 亲疏水调节剂, 采用碱催化法合成纳米 SiO₂ 溶胶分散液, 经熟化、烘干和煅烧得到疏水 SiO₂ 气凝胶微球。探究 PEG 分子量和用量、氨水用量、MTMS 用量和醇水体积比对微球形貌和导热系数的影响, 优化制备工艺; 采用扫描电子显微镜、热常数分析仪、比表面积及孔径分析仪以及视频水接触角测量仪等对微球的性能进行分析。结果表明: PEG 可在醇水溶液中形成胶束, 增溶 MTMS, 使 MTMS 的水解、缩合在胶束中进行, 防止微球黏连。当 PEG 分子量为 2000 Da, PEG 用量为 5.0 g, 氨水用量为 4.5 mL, MTMS 用量为 5.0 mL, 醇水体积比为 7:3 时, 所制备的 SiO₂ 气凝胶微球形貌最佳, 平均粒径约为 1 μm, 相互黏连较少, 比表面积达 432.817 m²/g, 孔体积为 0.281 cm³/g, 平均孔径为 2.5 nm, 水接触角为 137.0°±0.81°, 导热系数为 0.0380 W/(m·K)。该研究可为疏水性 SiO₂ 气凝胶微球的制备提供一定的技术参考。

关键词: 二氧化硅; 气凝胶微球; 聚乙二醇; 胶束; 模板法

中图分类号: TS195.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024)09-0627-12

引文格式: 高雷, 李超, 赵惠莹, 等. 基于聚乙二醇(PEG)胶束模板法的 SiO₂ 气凝胶微球制备及性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(5): 627-638.

Reference Format: GAO Lei, LI Chao, ZHAO Huiying, et al. Preparation and property analysis of SiO₂ aerogel microspheres by polyethylene glycol (PEG) micelle template method[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(5): 627-638.

Preparation and property analysis of SiO₂ aerogel microspheres by polyethylene glycol (PEG) micelle template method

GAO Lei^{1a}, LI Chao^{1a}, ZHAO Huiying^{1a}, WU Minghua^{1b,1c,1d}, WANG Yijia^{1b,1c,1d,2}

(1a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); 1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; 1c. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education; 1d. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-carbon Dyeing & Finishing, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Sci-Tech University Tongxiang Research Institute, Jiaxing 314500, China)

Abstract: To improve the morphology regularity and hydrophobicity of silicon dioxide (SiO₂) aerogel microspheres, a nano-SiO₂ sol dispersion was synthesized by alkali catalysis with methyltrimethoxysilane precursor (MTMS) as the precursor, polyethylene glycol (PEG) as the soft template, water and ethanol as the solvent, ammonia as the catalyst and the regulator for the hydrophily and hydrophobicity of PEG, and finally SiO₂ aerogel microspheres were prepared by maturing, drying and calcining the SiO₂ sol

收稿日期: 2024-01-09 网络出版日期: 2024-04-11

基金项目: 浙江理工大学桐乡研究院开放基金项目(TYY202304)

作者简介: 高 雷 (2000—), 男, 河南许昌人, 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

dispersion. The effects of weight and dosage of PEG molecular, dosage of ammonia, dosage of MTMS and alcohol-water volume ratio on morphology and thermal conductivity of microspheres were studied, and the preparation conditions were optimized; the properties of the prepared microspheres were characterized by scanning electron microscope, thermal constant analyzer, specific surface area and aperture analyzer, and video water contact angle measuring instrument. The results showed that PEG could form micelles in the mixed solution of ethanol and water, solubilize the MTMS, provide space for hydrolysis and condensation of MTMS, and prevent the adhesion of the microspheres effectively. When the molecular weight of PEG was 2000, the dosage of PEG was 5.0 g, the dosage of ammonia was 4.5 mL, the dosage of MTMS was 5.0 mL, and the ratio of alcohol to water by volume was 7:3, regularly shaped SiO_2 aerogel microspheres could be prepared with an average diameter of about 1 μm , and almost no adhesion with each other. The specific surface area of the SiO_2 aerogel microspheres was as high as 432.817 m^2/g , the pore volume was 0.281 cm^3/g and average pore size was 2.5 nm. Meanwhile, its water contact angle was $137.0^\circ \pm 0.81^\circ$, and the thermal conductivity was 0.0380 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. The study can provide technical support for the preparation of hydrophobic SiO_2 aerogel microspheres.

Key words: silicon dioxide; aerogel microspheres; polyethylene glycol; micelle; template method

0 引言

高温、严寒等极端天气事件时常发生,对人们的日常生活产生了严重影响。研究表明,隔热保温材料在面对极端天气时发挥着至关重要的作用^[1-3]。二氧化硅(SiO_2)气凝胶因具有低密度、多孔结构、低导热系数、高比表面积等特点被广泛应用于隔热保温领域^[4-8]。然而, SiO_2 气凝胶通常以块状形式存在,且机械强度较差,在涂覆、填充时需进一步粉碎成粉末,容易破坏气凝胶内部三维网络骨架,影响气凝胶隔热性能^[9]。通常, SiO_2 气凝胶微球为球体,能在一定程度上承受与涂料、粘合剂等搅拌混合时的剪切力而保持其形态,拓宽了 SiO_2 气凝胶应用范围^[10-11]。但是, SiO_2 气凝胶微球本身具有较强的亲水性,在干燥过程中,毛细管力破坏微球孔隙结构,在后续应用过程中粘合剂等助剂容易侵入并堵塞微球孔隙,影响微球隔热性能^[12]。因此,为保证 SiO_2 气凝胶微球内孔隙结构完整,需对 SiO_2 气凝胶微球进行疏水改性。

目前增强 SiO_2 气凝胶微球疏水性的方法主要是疏水剂改性,常见的改性剂有三甲基氯硅烷^[13]、二甲基二乙氧基硅烷^[14-15]、六甲基二硅胺烷^[16]等。何方等^[17]采用三甲基氯硅烷对气凝胶微球进行改性,得到了疏水性 SiO_2 气凝胶微球,然而这种方法不仅制备周期长,且消耗大量有机溶剂。另一种采用带有疏水性基团的前驱体制备气凝胶微球的方法,较上述疏水改性方法简单。姚利萍等^[18]以三甲氧基硅烷(MTMS)作为前驱体,以十二烷基三甲基溴化铵为乳化剂制备水包油乳液,经醋酸催化

水解后,加入到含有司班-80的正己烷溶液中,乳化成油包水乳液,以氨水作为催化剂进行缩合,制得疏水 SiO_2 气凝胶微球。但在此过程中,MTMS的水解、缩合均在乳液体系中进行,乳化体系为不稳定体系,制得的气凝胶微球易发生相互黏连,影响其隔热效果。因此,需要对 SiO_2 气凝胶微球的制备工艺进一步优化,提高微球的隔热性能。

聚乙二醇(PEG)是一种典型的非离子表面活性剂,可在乙醇/水混合体系中形成胶束,增溶硅源前驱体^[19-20]。若能筛选合适的制备条件,使硅源前驱体的水解、缩合过程在PEG胶束中进行,可有效防止气凝胶微球的相互黏连。此外,通过煅烧去除PEG,可保证 SiO_2 气凝胶微球在产物中的高含量,实现隔热性能的提升。本文以MTMS为前驱体,PEG为软模板,水和乙醇为溶剂,氨水为催化剂和PEG的亲疏水调节剂,采用碱催化法,将MTMS经水解、缩合制得 SiO_2 溶胶分散液,进而经熟化、烘干和煅烧得到疏水 SiO_2 气凝胶微球。研究PEG分子量和用量、氨水用量、MTMS用量和醇水体积比对微球形貌和导热系数的影响,优化制备工艺条件,并探究制得的 SiO_2 气凝胶微球的比表面积、孔径结构、疏水性能和隔热性能。该研究可为疏水性 SiO_2 气凝胶微球的制备提供一定的技术参考。

1 实验部分

1.1 主要药品及仪器

三甲氧基硅烷(MTMS),分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;氨水,分析纯,购自杭州高晶精细化工有限公司;聚乙二醇 200(PEG-

200)、聚乙二醇 1000 (PEG-1000)、聚乙二醇 2000 (PEG-2000)、聚乙二醇 4000 (PEG-4000)、聚乙二醇 8000 (PEG-8000),均为分析纯,购自阿拉丁生化科技有限公司;无水乙醇,分析纯,购自杭州高晶精细化工有限公司;去离子水,实验室自制。

Phenompro 台式扫描电子显微镜(复纳科学仪器有限公司),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),TPS2500 型 Hot Disk 热常数分析仪(瑞典 Hot Disk 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),DSA20 型视频接触角测量仪(德国 Kruss 公司),K100 型表面张力仪(德国 Kruss 公司)。

1.2 实验方法

首先配制 50.0 mL 醇水体积比为 7:3 的混合溶液,将 5 gPEG-2000 加入混合溶液中搅拌使其溶解成溶液;加入 4.5 mL 质量分数为 25.0 %的氨水,继续搅拌溶液 30 min;随后在搅拌条件下滴加 5 mL MTMS 至上述溶液,滴加时间为 2 min;滴加结束后继续搅拌 5 min,随后停止搅拌,25 ℃ 静置 16 h。抽滤分离凝胶,将得到的湿凝胶微球用无水乙醇重复洗涤 3 次后,在 80 ℃ 下干燥 4 h;随后置于 300 ℃ 马弗炉中煅烧 4 h,设定升温速率为:2 ℃/min,得到 SiO₂ 气凝胶微球。

1.3 测试与表征

1.3.1 表面张力测试

采用表面张力仪,通过平板法测试不同分子量 PEG 水溶液的表面张力。具体测试方法如下:常温条件下,将装有聚乙二醇水溶液的烧杯放置于测试探头下方,烧杯内溶液体积不低于 20 mL,测得不同分子量 PEG 水溶液的表面张力。

1.3.2 表面形貌表征

采用台式扫描电子显微镜表征 SiO₂ 气凝胶微球的表面形貌。取少量 SiO₂ 气凝胶微球粘于导电胶上,测试前在真空条件下对样品进行喷金处理 2 min;测试时,加速电压为 10 kV。

1.3.3 导热系数测试

采用热常数分析仪测定 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数。具体测试方法如下:在室温条件下,将 SiO₂ 气凝胶微球粉末放置到测试装置内,厚度为 3 cm,将测试探头放置在微球上方,探头上方再铺放一层微球,厚度为 3 cm。测试条件:加热功率 5 mW,测试时间 10 s。每组样品测量 3 次,取平均值为最终测试结果。

1.3.4 化学结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪测试硅源前驱体 MTMS、PEG-2000、煅烧前后 SiO₂ 气凝胶微球的红外光谱。具体测试方法如下:将 PEG-2000 与 SiO₂ 气凝胶微球分别与固体溴化钾混合、研磨,通过压片机制成均匀、半透明的薄片,将薄片放入测试卡中测定红外光谱;取少量硅源前驱体 MTMS 溶液涂至溴化钾盐片上,将涂有样品的盐片放入测试卡中测定红外光谱。测试条件:分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32 次,扫描区间 400~4000 cm⁻¹。

1.3.5 比表面积及孔径分布分析

以氮气为吸附介质,采用比表面积及孔径分析仪测定 SiO₂ 气凝胶微球比表面积及孔径分布,测试前在 80 ℃ 下对样品进行真空干燥处理 4 h,在 150 ℃ 条件下脱气处理 6 h。

1.3.6 接触角测试

室温下,采用视频接触角测量仪测定 SiO₂ 气凝胶微球水接触角。具体测试方法如下:将 SiO₂ 气凝胶微球粉末放置在测试平台上压平,向其表面滴加水滴,使用数码相机置于平行位置拍照,并测量静态水接触角,每组样品测量 3 次取平均值。将气凝胶微球粉末放置在测试平台上压平,向其表面滴加水滴,施加外力使水滴在 SiO₂ 气凝胶粉末平面滚动,使用数码相机置于平行位置多次拍照,并测量动态水接触角。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 气凝胶微球制备工艺设计

PEG 胶束模板法制备 SiO₂ 气凝胶微球的过程如图 1 所示,具体步骤如下:a)将一定量的 PEG 溶解在醇水溶液中,添加一定量的氨水,促进 PEG 在溶液中形成胶束;b)滴加前驱体 MTMS 于上述溶液中,MTMS 增溶至 PEG 胶束中,经碱催化水解、缩合形成纳米 SiO₂ 溶胶分散液;c)纳米 SiO₂ 溶胶分散液经熟化成 SiO₂ 湿凝胶分散液;d)SiO₂ 湿凝胶经干燥、煅烧制得 SiO₂ 气凝胶微球。不难看出,PEG 分子量、氨水用量、PEG 用量、MTMS 用量和醇水体积比对 SiO₂ 气凝胶微球的形成具有重要影响,需在 SiO₂ 气凝胶微球的制备过程中对上述条件进行优化,实现对 SiO₂ 气凝胶微球表观形貌与性能的调控。

2.2 SiO₂ 气凝胶微球制备工艺优化

2.2.1 PEG 分子量

PEG 分子量决定 PEG 形成胶束的难易程度及胶束的大小,进而影响微球形貌与隔热性能。图 2

为不同 PEG 分子量采用 PEG-2000 胶束模板法所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图像。从图 2(a)—(f) 可以看出, 溶液中添加相同质量、不同分子量的 PEG, 制备得到的 SiO_2 气凝胶微球形貌有所不同。这是因为溶液中 PEG 形成的胶束是 MTMS 水解、缩合成球的场所(软模板); 相同条件下, PEG 分子量不同, 其水溶液临界胶束浓度、胶束聚集数和单个胶束体积不同, 所形成增溶 MTMS 的胶束空间结构及总体积不同, 导致所制微球形貌出现差异。在相同 PEG 用量和氨水用量下, 不同分子量 PEG 水溶液的表面张力如表 1 所示。由表 1 可知, 随着 PEG 用量的增加, 不同分子量 PEG 水溶液的表面张力均呈现先降低再基本保持不变的趋势。当溶液

的表面张力(γ_{cmc})开始趋于稳定时, 此时溶液中 PEG 的浓度即为其临界胶束浓度(CMC)^[21]。由表 1 可知, PEG-1000 和 PEG-2000 CMC 较小。因此, 从图 2(a)—(f) 可以看出, 当不同分子量 PEG 的用量均为 5.0 g(质量分数约为 10%)时, PEG-1000 和 PEG-2000 的浓度已明显超过其临界胶束浓度, 可形成众多稳定的胶束, 增溶 MTMS 制得形貌规整的 SiO_2 气凝胶微球; 其他分子量的 PEG 的浓度均在其临界胶束浓度附近, 所形成的胶束不及 PEG-1000 和 PEG-2000 稳定, 因此制得的微球形貌相对较差且存在一定的黏连情况; 当反应体系中未添加 PEG 时, 由于没有模板存在, MTMS 在体系中水解、缩合, 无法得到形貌规整的气凝胶微球。

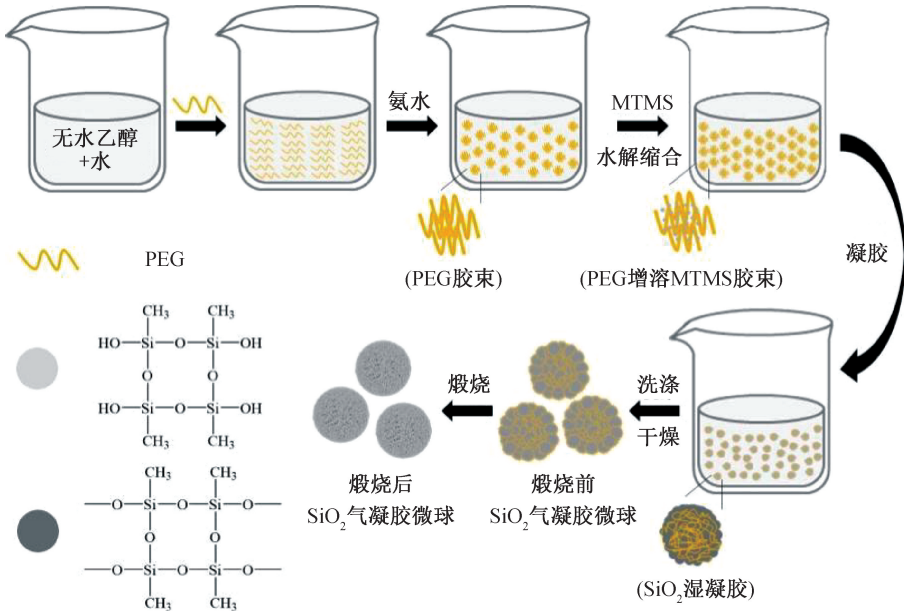


图 1 PEG 胶束模板法制备 SiO_2 气凝胶微球的过程示意图

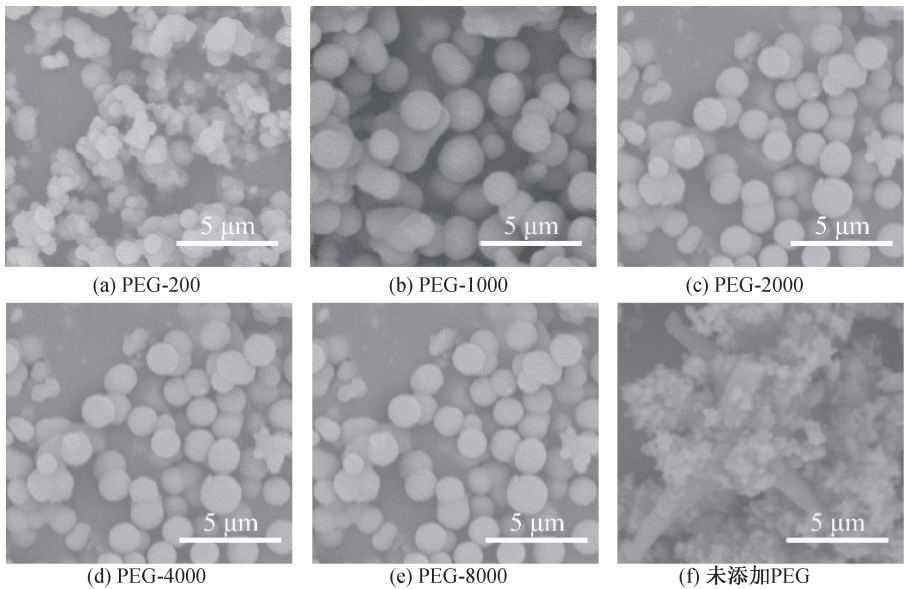


图 2 不同 PEG 分子量下 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图

表 1 不同分子量 PEG 水溶液的表面张力

PEG 用量/%	$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$				
	PEG-200	PEG-1000	PEG-2000	PEG-4000	PEG-8000
2	52.239	63.241	54.674	63.884	63.833
4	49.343	58.364	52.890	62.926	62.572
6	46.161	57.905(γ_{cmc})	51.359(γ_{cmc})	62.205	60.394
8	44.914	57.552	51.346	61.756(γ_{cmc})	59.621(γ_{cmc})
10	43.577	57.214	51.332	61.638	59.574
12	42.862(γ_{cmc})	57.173	51.324	61.610	59.446
14	42.477	57.103	51.316	61.592	59.387

图 3 为不同 PEG 分子量下采用 PEG-2000 胶束模板法所制 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数变化曲线。从图 3 可以看出,随 PEG 分子量的增加,制得 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数呈现先降低后升高的趋势。这是因为不同分子量的 PEG 具有不同的临界胶束浓度,实验所选的 PEG 中,PEG-1000 和 PEG-2000 的 CMC 小(见表 1),该相对分子量的 PEG 容易形成胶束,相同用量的情况下,所形成的胶束数量多,增溶 MTMS 的胶束体积大,MTMS 在胶束中水解、缩合所制微球多,制备体系相对稳定,微球间相互黏连少。因此,煅烧后形成的 SiO₂ 气凝胶微球结构规整,导热系数低。尽管 PEG-1000 和 PEG-2000 的 CMC 浓度相近,但 PEG-2000 的 γ_{cmc} 小,加之 PEG-2000 胶束体积大于 PEG-1000,使得 PEG-2000 所制的微球相对体积小、黏连少,微球规整性好,导热系数低。PEG 分子量过大时,PEG 在体系中的溶解度变大,体系中难以形成 PEG 胶束,胶束数量变少,增溶在胶束中的 MTMS 形成的微球数量较少,MTMS 在胶束外水解、缩合的数量大,导致所制微球黏连增大,微球规整性降低,导热系数较高。实验发现,PEG 分子量选择为 2000 为宜,所制的微球形貌较好,导热系数较低,为 0.0380 W/(m·K)。

2.2.2 氨水用量

碱催化剂氨水的用量会影响 MTMS 的水解和缩合反应速率以及 PEG 的亲疏水性。图 4 为不同氨水用量下采用 PEG-2000 胶束模板法所制 SiO₂ 气凝胶微球的 SEM 图像。从图 4(a)—(e)可以看出,不同氨水用量下制得的 SiO₂ 气凝胶微球的形貌和黏连情况有所不同。氨水用量为 4.5 mL 时,微球形貌最规整,相互黏连最少。这是由于氨水用量较低时,反应体系碱性较弱,PEG-2000 在水中溶解性较好,不易形成胶束,形成的胶束数量较少,增溶 MTMS 数量少,大部分未增溶在胶束中的 MTMS

经水解、缩合,造成微球黏连。此外,反应体系碱性弱,MTMS 的水解、缩合速率较慢,胶束中部分未及时缩合的亲水水解产物从胶束中溢出,在相邻胶束界面缩合,造成微球黏连。随着氨水用量的增加,反应体系碱性逐渐增强,PEG-2000 疏水性增加,形成的胶束数量增多,增溶在胶束中的 MTMS 数量增加,未增溶的 MTMS 数量减少,微球形貌逐渐规整。同时,MTMS 的水解、缩合速率增加,可阻止水解产物溢出胶束,使微球黏连程度下降。但当氨水浓度过高时,反应体系碱性过强,PEG-2000 疏水性过高,在体系中形成的胶束构象发生变化,能增溶 MTMS 的胶束体积变小,胶束外水解和缩合的 MTMS 增多,所制微球形貌变差^[22-23]。此外,MTMS 的水解、缩合速率过快,部分 MTMS 未进入胶束即发生水解、缩合,造成微球严重黏连。

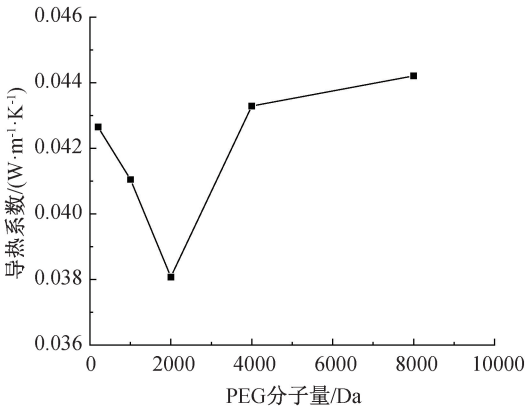


图 3 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数随 PEG 分子量的变化曲线

图 5 为不同氨水用量下 PEG-2000 胶束模板法所制 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数变化曲线。从图 5 可以看出,随着氨水用量的增加,制得 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数呈现先下降再上升的趋势。这是由于氨水用量过低时,体系中 MTMS 增溶胶束数量较少,且 MTMS 水解、缩合速率较低,未增溶至胶束中的 MTMS 形成的气凝胶颗粒增多,形成的

微球直径大、黏连多,导热系数较高。随着氨水用量的增加,PEG-2000 胶束形成数量增多,可增溶更多的 MTMS 制得气凝胶微球,微球形貌规整、直径小、黏连少,煅烧后导热系数降低。氨水用量过多时,PEG-2000 疏水性增强,胶束结构紧密,对

MTMS 增溶能力降低,胶束外 MTMS 水解、缩聚增多,导致微球规整性变差、黏连增多,导热系数升高。实验发现,当氨水用量为 4.5 mL 时,微球形貌最规整,黏连最少,导热系数最低,为 0.0382 W/(m·K)。

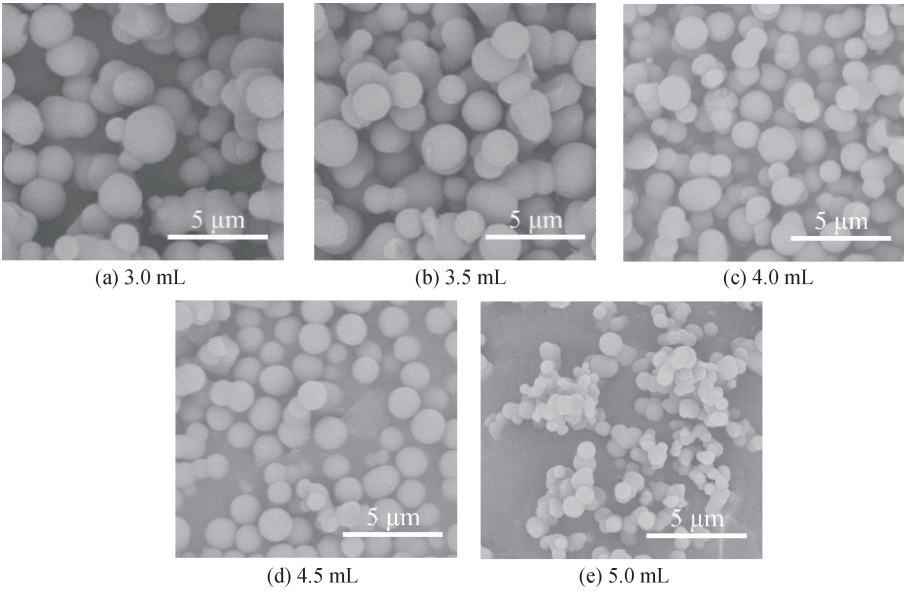


图 4 不同氨水用量下 SiO₂ 气凝胶微球的 SEM 图

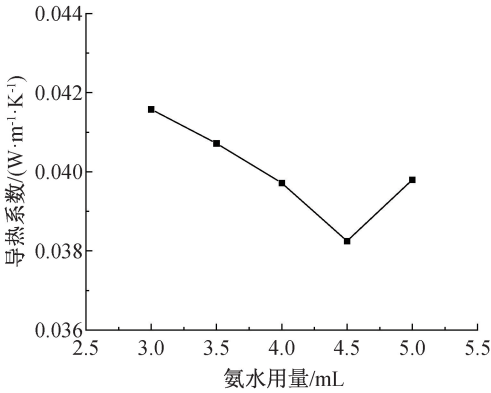


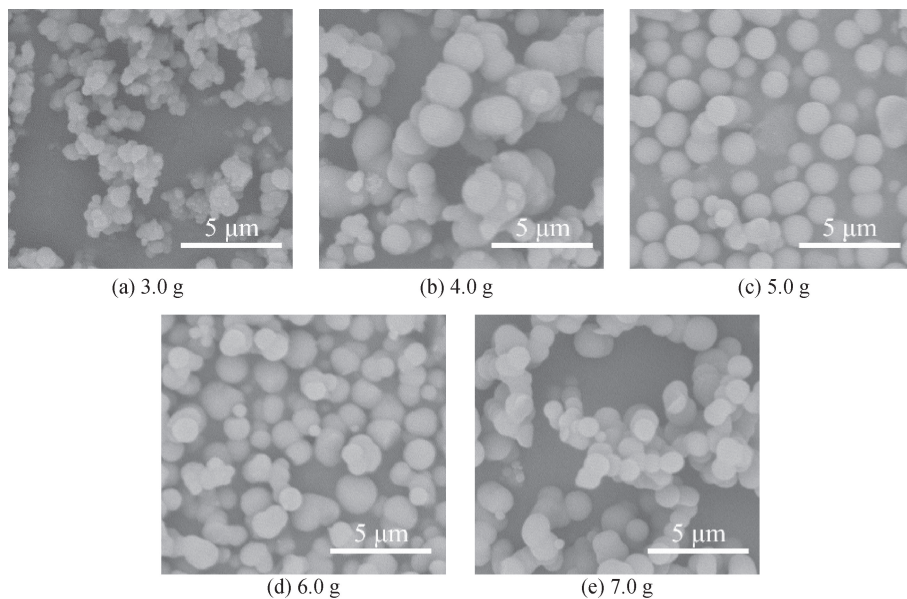
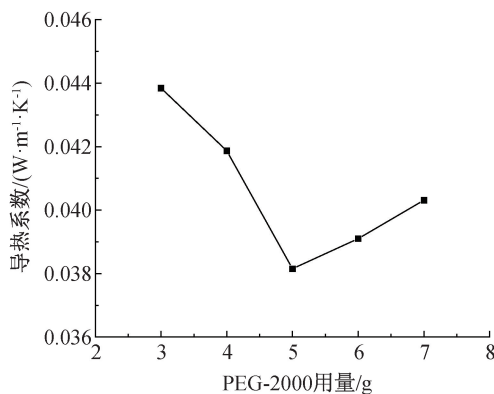
图 5 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数随氨水用量的变化曲线

2.2.3 PEG-2000 用量

PEG-2000 的用量决定反应体系中软模板 PEG-2000 胶束的形成数量,影响 MTMS 在胶束中的增溶,进而影响 SiO₂ 气凝胶微球的形成。图 6 为不同 PEG-2000 用量下采用 PEG-2000 胶束模板法所制 SiO₂ 气凝胶微球的 SEM 图像。从图 6(a)—(e) 可以看出,不同 PEG-2000 用量下制得的气凝胶微球的微观形貌不同,PEG-2000 用量为 5.0 g 时,微球形貌最规整、黏连最少。这是由于 PEG-2000 用量过少时,体系中形成的胶束数量较少,增溶 MTMS 较少,未被增溶至胶束中的 MTMS 在胶束外水解、缩合,造成微球形貌

变差、黏连严重。随着 PEG-2000 用量的增加,体系中的胶束数量逐渐增多,更多的 MTMS 被增溶在胶束中,形成的微球形貌逐渐规整,黏连减少。PEG-2000 用量过多时,体系中形成的胶束数量过多,在 MTMS 用量相同的情况下,每个胶束中及体系胶束内所增溶的 MTMS 数量下降,造成微球粒径变小、粒径分布不均,且形貌变差、黏连增多。

图 7 为不同 PEG-2000 用量下采用 PEG-2000 胶束模板法所制 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数变化曲线。从图 7 可以看出,随着 PEG-2000 用量的增加,制得 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数呈现先降低后升高的趋势。这是由于 PEG-2000 用量较少时,部分 MTMS 在胶束外水解、缩合形成气凝胶颗粒微球规整性差,黏连严重,导热系数较高。随着 PEG-2000 用量的增加,体系中 PEG-2000 胶束的数量逐渐增加,可增溶更多的 MTMS 制得气凝胶微球,微球形貌规整、黏连较少,煅烧后导热系数降低。当 PEG-2000 用量过高时,每个胶束及体系胶束内所增溶的 MTMS 数量减少,制得气凝胶微球的形貌变差、黏连增多,导热系数升高。实验发现,当 PEG-2000 用量为 5.0 g 时,微球形貌最规整、导热系数最低,为 0.0381 W/(m·K)。

图 6 不同 PEG-2000 用量下 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图图 7 SiO_2 气凝胶微球的导热系数随 PEG-2000 用量的变化曲线

2.2.4 MTMS 用量

前驱体 MTMS 的用量决定其水解、缩合的反应速率以及水解、缩合产物的数量。图 8 为不同 MTMS 用量下采用 PEG-2000 胶束模板法所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图像。从图 8(a)~(e)可以看出, MTMS 用量不高于 5.0 mL 时, 制得 SiO_2 气凝胶微球的形貌规整, 但有一定的黏连; 随 MTMS 用量的增加, 微球形貌规整, 黏连减少; MTMS 用量为 5.0 mL 时, 制得微球的粒径均一、黏连最少; MTMS 过量时, 气凝胶微球形貌变差、黏连程度增加。这是由于 MTMS 用量较少时, 体系中形成的 PEG-2000 胶束数量足以增溶和稳定 MTMS 以及 MTMS 水解、缩合产生的湿凝胶, 煅烧后形成形貌规整的气凝胶微球。随 MTMS 用量的增加, 体系中每个 PEG-2000 胶束所增溶的 MTMS 数量增加, 制得气凝胶微球的黏连程度有所下降。

但 MTMS 过量时, 体系中的 PEG-2000 胶束数量不足以增溶所有的 MTMS, 部分未增溶的 MTMS 在胶束外水解、缩合, 使微球形貌变差, 并发生黏连。

图 9 为不同 MTMS 用量下采用 PEG-2000 胶束模板法所制 SiO_2 气凝胶微球的导热系数变化曲线。从图 9 可以看出, 随着 MTMS 用量的增加, 制得 SiO_2 微球的导热系数呈现先降低后增加的趋势。这是由于 MTMS 用量较少时, 溶解在溶剂中的 MTMS 比例较高, 增溶至 PEG-2000 胶束的 MTMS 比例较低, 溶剂中的 MTMS 在体系中水解、缩合, 造成微球黏连, 煅烧后导热系数较高。随着 MTMS 用量的增加, 增溶至 PEG-2000 胶束的 MTMS 数量增加、比例提升, 溶解在溶剂中的 MTMS 比例下降, 微球黏连减少, 煅烧后导热系数下降。MTMS 用量过多时, 未增溶在 PEG-2000 胶束中的过量 MTMS 在胶束外水解、缩合, 制得的气凝胶微球粒径分布不均、黏连增多, 导致微球整体导热系数升高。当 MTMS 用量为 5.0 mL 时, 微球形貌最规整、导热系数最低, 为 0.0381 W/(m·K)。

2.2.5 醇水体积比

乙醇为 MTMS 的良溶剂和 PEG-2000 的非溶剂、水为 PEG-2000 的良溶剂和 MTMS 的非溶剂。因此, 反应体系的醇水体积比会影响 PEG-2000 在体系中的溶解性以及所形成的胶束对 MTMS 的增溶效果。图 10 为不同醇水体积比下采用 PEG-2000 胶束模板法所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图像。从图 10(a)~(e)可以看出, 相同溶剂总体积、不同醇水体积比下制得的 SiO_2 气凝胶微球的微观形貌随

醇水体积比的变化而变化。当醇水体积比为 9:1 时,气凝胶为杂乱的颗粒状分布,这是由于水含量较低时,PEG 在体系中的溶解性较差,形成的胶束空间结构紧密,增溶 MTMS 少;此外,MTMS 溶解在溶剂中的量大,MTMS 在无模板的情况下水解、缩合量大,难以形成规整的气凝胶微球。随着水含量的增加,PEG 在体系中的溶解性提升,逐渐形成规

整且稳定的胶束,增溶 MTMS,MTMS 在胶束中水解、缩合,气凝胶微球逐渐成型。当水含量过高时,PEG-2000 在体系中不易形成胶束,而是作为表面活性剂,容易形成以 MTMS 为油相的水包油乳液,MTMS 的水解、缩合在乳液体系中进行,制得的气凝胶微球形貌规整、平均粒径小。

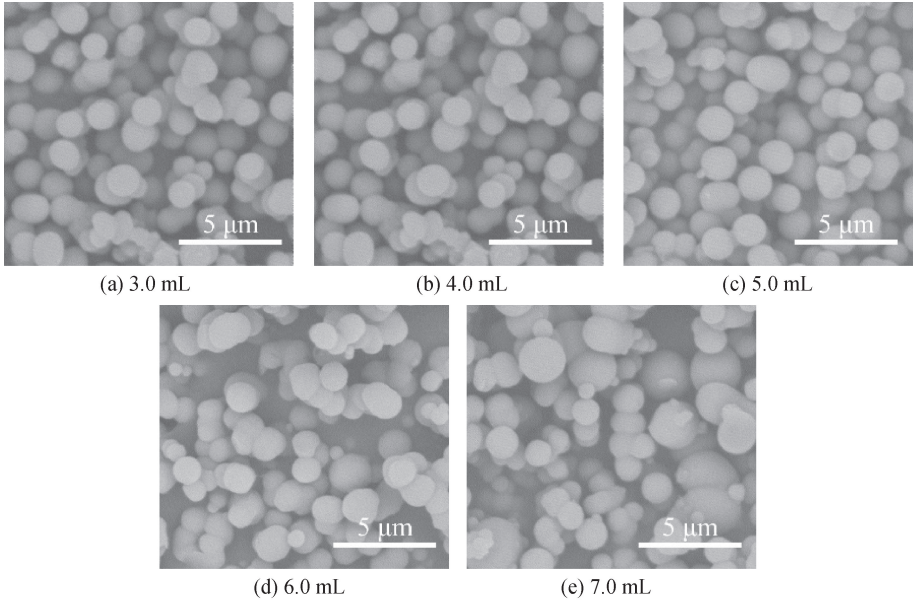


图 8 不同 MTMS 用量下 SiO₂ 气凝胶微球的 SEM 图

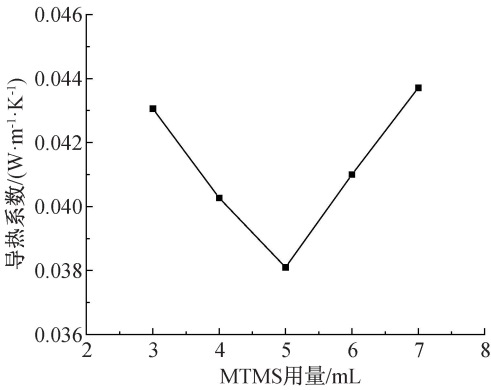


图 9 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数随 MTMS 用量的变化曲线

图 11 为不同醇水体积比下采用 PEG-2000 胶束模板法制得的 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数变化曲线。从图 11 可以看出,随着体系醇水体积比的提升,制得的 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数呈现出先减小后增加的趋势。这是由于醇水体积比为 9:1 时,反应体系中没有胶束模板,形成黏连严重的气凝胶颗粒,导热系数较高。随着水含量上升,PEG-2000 胶束逐渐形成,增溶 MTMS,经水解、缩合制得的微球形貌逐渐规整、黏连变少,经煅烧后,微球导热系

数降低。水含量继续上升时,制备体系由胶束模板法向乳液聚合法转变,PEG-2000 胶束的模板作用逐渐减弱,导致气凝胶微球导热系数升高。实验发现,当醇水体积比为 7:3 时,微球形貌较好、导热系数最低,为 0.0380 W/(m·K)。

综上所述,当 PEG 分子量为 2000、PEG-2000 用量为 5.0 g、氨水用量为 4.5 mL、MTMS 用量为 5.0 mL、醇水体积比为 7:3 时,制备的 SiO₂ 气凝胶微球形貌最佳、黏连最少,平均粒径约为 1 μm,导热系数最低为 0.0380 W/(m·K)。

2.3 SiO₂ 气凝胶微球结构及性能分析

2.3.1 化学结构

PEG-2000、前驱体 MTMS、煅烧前后 SiO₂ 气凝胶微球红外光谱如图 12 所示。从图 12 可以看出,与前驱体 MTMS 相比,未煅烧 SiO₂ 气凝胶微球的红外光谱中可明显观察到 Si—O—Si 振动峰(1200~1000 cm⁻¹)的出现和 Si—C 振动峰(1280、750 cm⁻¹)的增强,证明 MTMS 水解、缩合反应的发生和 SiO₂ 气凝胶微球网络骨架的形成。煅烧后, SiO₂ 气凝胶微球的红外谱图中,可观察到亚甲基信号峰的彻底消失,表明微球内部的 PEG 已经完全去

除;同时,Si—O—Si 振动峰与 Si—C 振动峰仍旧存在,证明煅烧过程并未破坏 SiO₂ 气凝胶微球的内部

交联网络和疏水甲基^[17]。

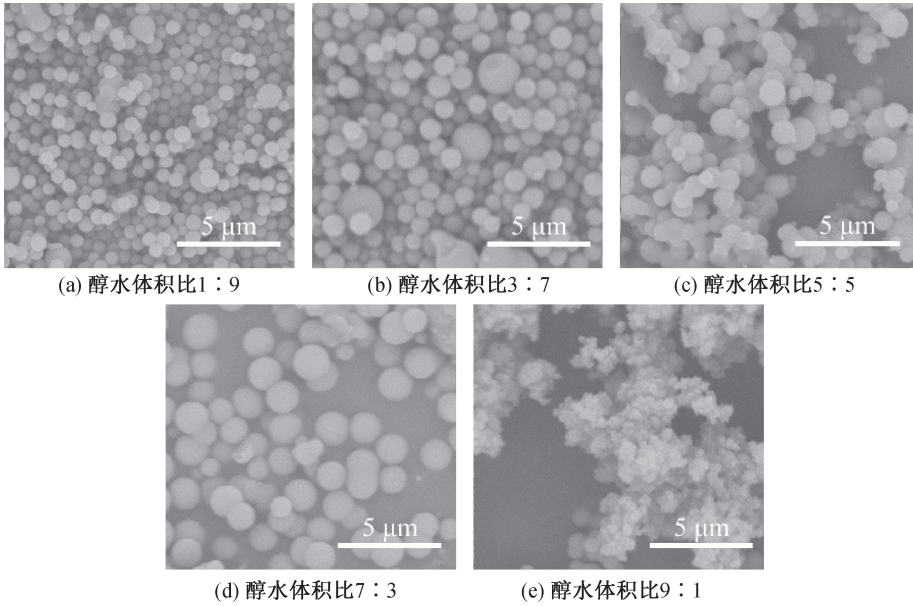


图 10 不同醇水体积比下 SiO₂ 气凝胶微球的 SEM 图

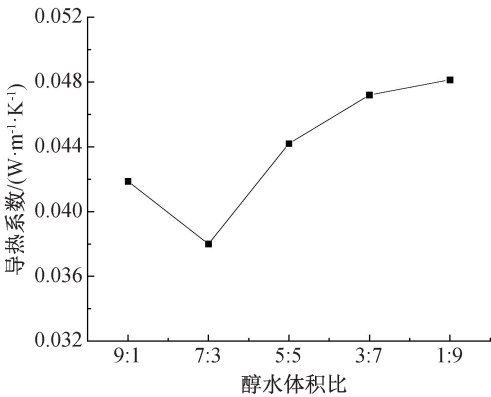


图 11 SiO₂ 气凝胶微球的导热系数随醇水体积比的变化曲线

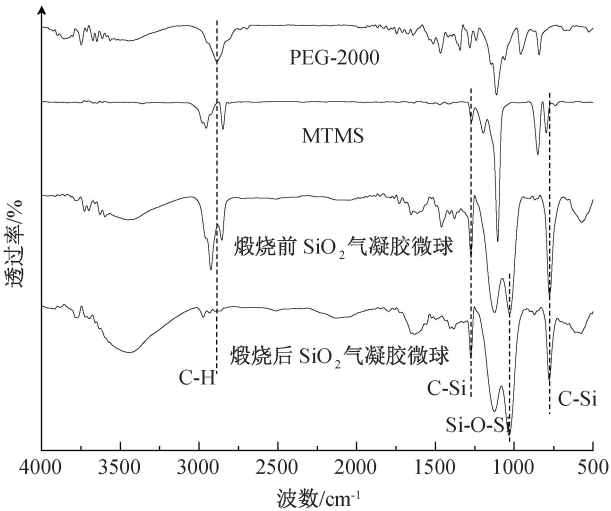


图 12 PEG-2000、MTMS、煅烧前后 SiO₂ 气凝胶微球的红外光谱图

2.3.2 形态结构

单个 SiO₂ 气凝胶微球在高放大倍数下的 SEM 图像如图 13 所示。从放大 5 万倍的图像可以看出, SiO₂ 气凝胶微球的球形度良好, 且其表面较为粗糙。继续放大微球图像可观察到, 此 SiO₂ 气凝胶微球由大量 SiO₂ 纳米颗粒相互缩合而成。这一结果也可成为一个以 PEG-2000 为软模板成功制备 SiO₂ 气凝胶微球的佐证。

2.3.3 孔径结构

SiO₂ 气凝胶微球的比表面积、孔径大小及分布是影响其隔热性能的关键因素。微球的 N₂ 吸附脱附等温曲线如图 14(a) 所示, 从图 14(a) 中可以看出: 其吸附等温线属于 IUPAC 分类方法中的第 IV 类, 滞后环代表在介孔或大孔中的毛细凝聚, 滞后环在相对压力 $p/p_0 = 0.4$ 位置处闭环, 说明 SiO₂ 气凝胶微球存在较小的介孔^[24-25]。微球的孔径分布如图 14(b) 所示, SiO₂ 气凝胶微球孔径主要分布在 2.0~3.0 nm, 具有良好的介孔结构。

SiO₂ 气凝胶微球煅烧前后的比表面积、孔径结构及导热系数如表 2 所示。由表 2 可知, 未煅烧前, 气凝胶微球的比表面积小、孔体积小、平均孔径较大、导热系数较高。这是由于气凝胶微球由 PEG 胶束增溶前驱体, 前驱体在胶束中水解、缩合、老化制得, PEG 胶束存在于气凝胶微球之间, 填充了微球孔隙^[26-27]。煅烧去除 SiO₂ 气凝胶微球间的 PEG 胶

束后,大量孔隙形成,因此,微球的比表面积和孔体积显著提升、平均孔径减小、导热系数下降,隔热性能提升。

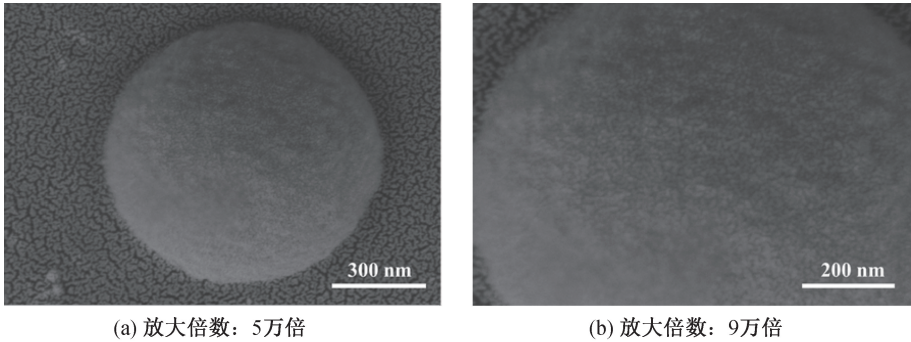


图 13 单个 SiO₂ 气凝胶微球不同倍数的 SEM 图

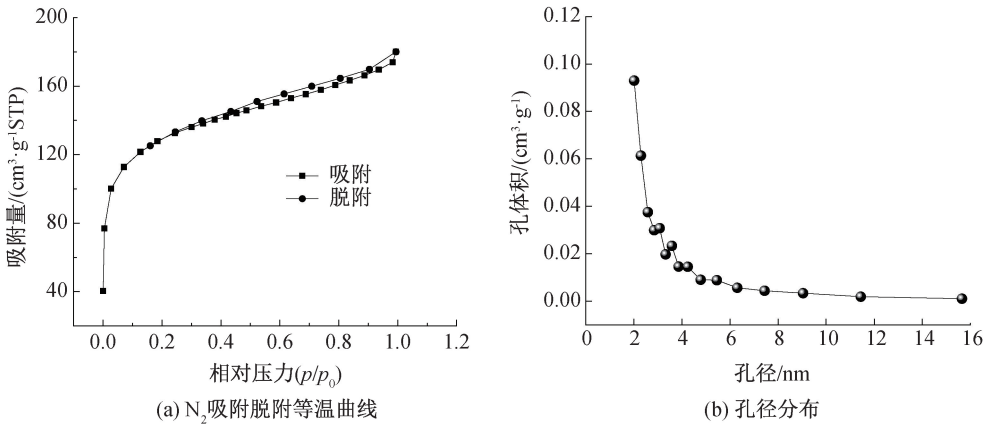


图 14 煅烧后 SiO₂ 气凝胶微球 N₂ 吸附脱附等温曲线及孔径分布图

表 2 SiO₂ 气凝胶微球煅烧前后的
比表面积、孔径结构及导热系数

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均 孔径/nm	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
未煅烧微球	9.967	0.035	14.0	0.0474
煅烧后微球	432.817	0.281	2.5	0.0380

2.3.4 疏水性

煅烧前后 SiO₂ 气凝胶微球的静态水接触角经多次测量取平均值,测试结果如图 15 所示。由图 16 可以看出,未经煅烧时, SiO₂ 气凝胶微球的水接触角为 135.3°±0.93°,具有较好的疏水性。经煅烧后, SiO₂ 气凝胶微球的水接触角为 137.0°±0.81°,与未经煅烧的微球相比未出现明显变化。煅烧后 SiO₂ 气凝胶微球的动态水接触角变化如图 16 所示,以水滴刚接触 SiO₂ 气凝胶微球时为 0 s。从图 16 可以看出,水滴在 SiO₂ 气凝胶微球粉末表面滚动途中,其接触角稳定在 133°~135°之间。以上结果表明,本文制得的 SiO₂ 气凝胶微球疏水性能良好,在后续填充、涂覆等整理过程中可有效避免整理液进入气凝胶孔隙,保障气凝胶微球的隔热性能^[18]。

能提升。

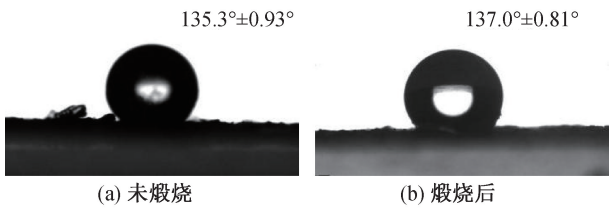


图 15 煅烧前后 SiO₂ 气凝胶微球静态水接触角图

3 结 论

本文以 MTMS 为前驱体,PEG 胶束为软模板,水和乙醇为溶剂,氨水为 MTMS 水解、缩合催化剂以及 PEG 亲疏水调节剂,采用聚合物胶束模板法成功制备疏水 SiO₂ 气凝胶微球。研究了 PEG 分子量和用量、氨水用量、MTMS 用量和醇水体积比对微球形貌和导热系数的影响,探究了制得微球的比表面积、孔径结构、疏水性能和隔热性能。所得主要结论如下:

a)采用 PEG-2000 为软模板,在反应体系中形成胶束,可增溶 MTMS,使 MTMS 的水解、缩合过程在胶束中进行,有效防止气凝胶微球的相互黏连,提升隔热性能。

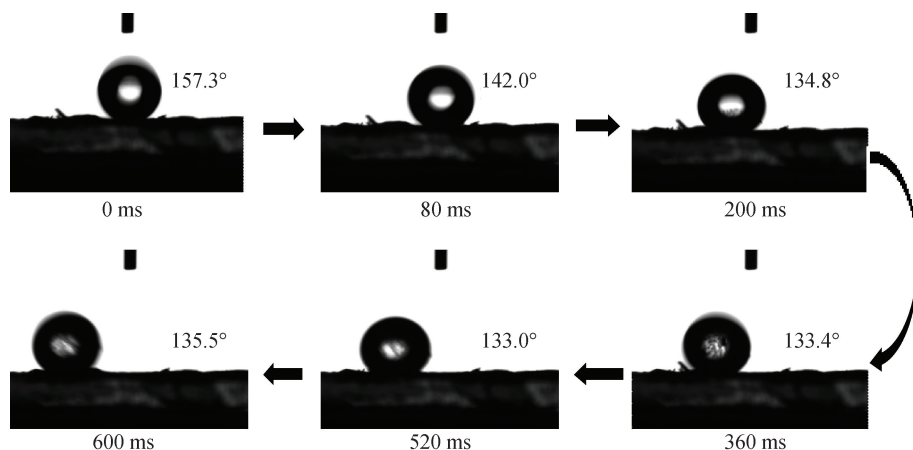


图 16 煅烧后的 SiO₂ 气凝胶微球动态水接触角变化情况(测试时间:0~600 ms)

b)当 PEG 分子量为 2000、用量为 5.0 g,氨水用量为 4.5 mL,MTMS 用量为 5.0 mL,醇水体积比为 7:3 时,可制得形貌规整,平均粒径约为 1 μm ,粒径分布均一且黏连较少的 SiO₂ 气凝胶微球。

c)制得的 SiO₂ 气凝胶微球具有介孔结构,平均孔径为 2.5 nm,比表面积达 432.817 m^2/g ;微球具有较好的疏水性和隔热性能,水接触角为 $137.0^\circ \pm 0.81^\circ$,导热系数为 0.0380 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

本文通过 PEG 胶束模板法制备的 SiO₂ 气凝胶微球黏连较少、隔热性能较佳,有望应用于织物涂层整理,为隔热涂层织物的开发奠定了一定的技术基础。

参考文献:

- [1] Ajabli H, Zoubir A, Elotmani R, et al. Review on Eco-friendly insulation material used for indoor comfort in building [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 185: 113609.
- [2] Ahmed A, Qayoum A, Mir F Q. Spectroscopic studies of renewable insulation materials for energy saving in building sector [J]. Journal of Building Engineering, 2021, 44: 103300.
- [3] Zheng S, Jiang L, Chang F, et al. Mechanically strong and thermally stable chemical cross-linked polyimide aerogels for thermal insulator [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(44): 50129-50141.
- [4] Hou Y H, Zhong X, Ding Y Y, et al. Alginate-based aerogels with double catalytic activity sites and high mechanical strength [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 245: 116490.
- [5] Cheng Y, Zhao H Q, Lv H L, et al. Lightweight and flexible cotton aerogel composites for electromagnetic absorption and shielding applications [J]. Advanced

Electronic Materials, 2020, 6(1): 1900796.

- [6] Cai H F, Jiang Y G, Feng J, et al. Preparation of silica aerogels with high temperature resistance and low thermal conductivity by monodispersed silica Sol [J]. Materials & Design, 2020, 191: 108640.
- [7] Lu X, Arduini-Schuster M C, Kuhn J, et al. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels [J]. Science, 1992, 255(5047): 971-972.
- [8] Hrubesh L W. Aerogel applications [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 335-342.
- [9] Rao A P, Rao A V, Pajonk G M. Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(14): 6032-6040.
- [10] Hou H C, Ji Z J, Xie Z, et al. Spheroidizing mechanisms and simulation of spherical silica in Oxygen-Acetylene flame [J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(3): 789-795.
- [11] Chen J Y, Pan Z D, Wang Y M. Preparation of submicron-sized quasi-spherical silica particles via ultrafine grinding with chemical dissolution assistance [J]. Powder Technology, 2018, 339: 585-594.
- [12] 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.
- [13] 王非. 疏水二氧化硅气凝胶的疏水改性及常压制备 [D]. 北京:北京化工大学, 2009: 25-27.
- [14] Mahadik D B, Rao A V, Rao A P, et al. Effect of concentration of trimethylchlorosilane (TMCS) and hexamethyldisilazane (HMDZ) silylating agents on surface free energy of silica aerogels [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 356(1): 298-302.
- [15] Smirnova I, Suttirungwong S, Arlt W. Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as

drug delivery systems[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 54-60.

[16] 冯军宗, 冯坚, 高庆福, 等. 六甲基二硅胺烷对 SiO₂ 气凝胶的表面改性[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(S1): 89-94.

[17] 何方, 陶艳平, 吴菊英, 等. 气凝胶微球表面改性及对隔热涂料的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(11): 144-149.

[18] 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.

[19] 胡中阳. 基于廉价硅源的二氧化硅微球制备、表面改性及抗紫外性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022 : 23-39.

[20] Chen J, Wu X, Hou X D, et al. Shape-tunable hollow silica nanomaterials based on a soft-templating method and their application as a drug carrier[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(24): 21921-21930.

[21] 毕胜山, 赵贯甲, 吴江涛. 基于表面光散射法的聚乙二醇水溶液表面张力实验研究[J]. 光散射学报, 2015, 27(3): 245-249.

[22] Cao N P, Zhao Y H, Chen H B, et al. Poly(ethylene glycol) becomes a supra-polyelectrolyte by capturing hydronium ions in water[J]. Macromolecules, 2022, 55(11): 4656-4664.

[23] Gorbunova O V, Baklanova O N, Gulyaeva T I. Porous structure of PEG-mediated silica controlled by solution pH [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 307: 110468.

[24] Horikawa T, Do D D, Nicholson D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 169(1): 40-58.

[25] 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.

[26] Gorbunova O V, Baklanova O N, Gulyaeva T I, et al. Poly(ethylene glycol) as structure directing agent in sol-gel synthesis of amorphous silica[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 190: 146-151.

[27] Wang W, Li T, Long H B, et al. Preparation of hierarchically mesoporous silica monolith using two components of poly(ethylene glycol) as cooperative dual-templates[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 461: 80-86.

(责任编辑:刘国金)