浙江理工大学学报,第53卷,第6期,2025年11月
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2025.06.006

基于阳离子表面活性剂乳液模板法的 SiO_2 气凝胶微球制备及性能研究

黄振华[a],高　雷[a],赵惠莹[a],王懿佳[a,b],吴明华[a,b]
(浙江理工大学,a.纺织科学与工程学院(国际丝绸学院);
b.生态染整技术教育部工程研究中心,杭州 310018)

摘　要:为提升 SiO_2 气凝胶微球的形貌规整度并缩短制备周期,以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为硅源分散相,水和乙醇混合液为连续相,阳离子表面活性剂为乳化剂及分散剂,氨水为 MTMS 水解、缩合催化剂,通过乳液模板法制备 SiO_2 气凝胶微球,探究体系中阳离子表面活性剂结构和浓度、乙醇/水体积比、氨水用量对 SiO_2 气凝胶微球的形貌和导热系数的影响。结果表明:阳离子表面活性剂的疏水链长及其所制 MTMS 乳液的 Zeta 电位对 SiO_2 气凝胶微球形貌起主要影响作用;优选阳离子表面活性剂十八烷基三甲基溴化铵(OTAB)为乳化剂及分散剂。当 OTAB 浓度为 20 mmol/L,乙醇/水体积比为 3∶7,氨水用量为 2.5 mL 时,所制 SiO_2 气凝胶微球形貌最佳,平均粒径可达 220 nm,平均孔径为 3.595 nm,孔体积为 0.586 cm^3/g,比表面积为 689.636 m^2/g,导热系数为 0.0453 W/(m·K),水接触角为 145.1°。该研究可为制备形貌规整的 SiO_2 气凝胶微球提供一定的技术参考。

关键词:甲基三甲氧基硅烷;SiO_2 气凝胶微球;乳液模板法;阳离子表面活性剂
中图分类号:TQ424.26　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1673-3851 (2025) 11-0795-11
引文格式:黄振华,高雷,赵惠莹,等. 基于阳离子表面活性剂乳液模板法的 SiO_2 气凝胶微球制备及性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(6):795-805.
Reference Format: HUANG Zhenhua,GAO Lei,ZHAO Huiying,et al. A study on the preparation and performance of SiO_2 aerogel microspheres based on cationic surfactant emulsion templating method[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2025,53(6):795-805.

A study on the preparation and performance of SiO_2 aerogel microspheres based on cationic surfactant emulsion templating method

HUANG Zhenhua[a],*GAO Lei*[a],*ZHAO Huiying*[a],*WANG Yijia*[a,b],*WU Minghua*[a,b]
(a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); b. Engineering Research Center of Eco-dyeing and Finishing Technology of Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the morphological regularity of SiO_2 aerogel microspheres and shorten the preparation cycle, SiO_2 aerogel microspheres were synthesized via the emulsion-templated method with methyltrimethoxysilane (MTMS) as the silicon source dispersed phase, a mixture of water and ethanol as the continuous phase, a cationic surfactant as the emulsifier and dispersant, and ammonia water as the catalyst for the hydrolysis and condensation of MTMS. The effects of cationic surfactant structure and concentration, ethanol/water volume ratio, and the amount of ammonia water on the morphology and thermal conductivity of the SiO_2 aerogel microspheres were investigated. The results showed that the hydrophobic chain length of the cationic surfactant and the Zeta potential of the MTMS emulsion it prepared played a major role in the

收稿日期:2025-03-31　　网络出版日期:2025-06-26
作者简介:黄振华(1999—　),男,福建三明人,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:吴明华,E-mail:wmh@zstu.edu.cn

morphology of the SiO_2 aerogel microspheres. Octadecyltrimethylammonium bromide (OTAB) was selected as the optimal emulsifier and dispersant. When the OTAB concentration was 20 mmol/L, the ethanol/water volume ratio was 3∶7, and the amount of ammonia water was 2.5 mL, the prepared SiO_2 aerogel microspheres exhibited the best morphology, with an average particle size of 220 nm, an average pore size of 3.595 nm, a pore volume of 0.586 cm^3/g, a specific surface area of 689.636 m^2/g, a thermal conductivity of 0.0453 W/(m·K), and a water contact angle of 145.1°. This study provides technical reference for the preparation of SiO_2 aerogel microspheres with well-defined morphology.

Key words: methyltrimethoxysilane; SiO_2 aerogel microsphere; lotion template method; cationic surfactant

0 引 言

近年来,随着极端气候频发与全球能源危机加剧,开发高效节能的隔热材料已成为纺织、建筑等领域的迫切需求。二氧化硅(SiO_2)气凝胶因其超低导热系数、高孔隙率和独特的纳米多孔结构,被公认为理想的隔热材料[1-3]。常规的 SiO_2 气凝胶制备方法通常会得到块状产物,若将其应用于涂层中,则需粉碎为细粉状,以确保有效分散在涂层胶中。SiO_2 气凝胶机械性能较差,在粉碎过程中易遭受严重的内部结构破坏,使得涂层的隔热性能有所下降[4]。SiO_2 气凝胶微球具有耐剪切力特性,能够降低气凝胶内部孔隙结构在加工过程中的受损程度[5],保持 SiO_2 气凝胶涂层的优良隔热性能,因而展现出良好的应用前景。

目前,SiO_2 气凝胶微球常见的制备方法包括滴液法、高温球化法、乳液法和喷雾干燥法等[6-9],其中乳液法凭借其简易、高效、良好的可扩展性和对微球结构与性能的精准调控,成为制备 SiO_2 气凝胶微球的主流技术[10]。甘礼华等[11]提出了一种基于乳液法的 SiO_2 气凝胶微球制备方法,以廉价硅溶胶为原料,吐温 85 与司盘 80 为复合乳化剂,通过碱催化硅源水解、缩合制备湿凝胶微球,经表面改性技术和常压干燥后,制得粒径为 10~200 μm 的 SiO_2 气凝胶微球,但该方法所制微球粒径较大,不适合作为隔热涂层填料使用。Chen 等[12]以吐温 80 和司盘 80 混合为油溶性乳化剂,采用乳液模板法,将微球粒径控制在 4~20 μm,这一方法所制备的微球疏水性差,在干燥过程中,因毛细管力作用,微球孔隙结构容易坍塌,难以直接应用于隔热涂层中。Yun 等[13]以带疏水基团的甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为硅源,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为乳化剂,经醋酸催化水解后,加入正己烷中形成 W/O 乳液,在氨水催化下缩合,经老化、常压干燥后,通过直接原位制得超疏水 SiO_2 气凝胶微球,避免了复杂的表面改性过程。W/O 型乳液法所用油相材料对空气危害大、成本高,不符合绿色环保要求,高雷等[14]将乳化剂聚乙二醇(PEG-2000)和助乳化剂苯甲醇溶解获得的水溶液作为连续相,以疏水前驱体 MTMS 为分散相,采用 O/W 型乳液法和碱催化法成功制备疏水性 SiO_2 气凝胶微球,该制备方法可以降低成本,减少对环境的污染。非离子表面活性剂(PEG-2000)作乳化剂时,SiO_2 溶胶转变为 SiO_2 湿凝胶的时间和陈化时间过长,导致制备周期较长,且过程中 MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液和 SiO_2 湿凝胶微球分散液体系均为热力学不稳定体系,制得的气凝胶微球易发生粘连,影响其隔热效果。因此,需要对乳液模板法进一步改进,以制得高球形度和低导热系数的 SiO_2 气凝胶微球。

阳离子表面活性剂作为乳化剂,能够促进前驱体的水解、缩合反应,加速凝胶化和陈化过程,具有缩短 SiO_2 气凝胶微球制备周期的优势[15]。筛选合适的阳离子表面活性剂与制备条件,提升乳液与分散液体系的稳定性,有望实现简易快速制备高球形度的 SiO_2 气凝胶微球。但目前关于阳离子表面活性剂所形成乳液体系中各组分的化学结构和用量对微球形貌和性能影响的研究较少。

本文以 MTMS 为硅源分散相,水和乙醇混合液为连续相,阳离子表面活性剂为乳化剂及分散剂,氨水为 MTMS 水解、缩合催化剂,通过乳液模板法制备 SiO_2 气凝胶微球。以 MTMS 为疏水前驱体,可简化 SiO_2 气凝胶表面疏水改性工艺;调节醇水比可降低分散相与连续相的极性差,提高乳液体系的稳定性;采用阳离子表面活性剂,可使其在发挥乳化剂功能的同时,富集 OH^- 以催化 MTMS 水解、缩合,加速凝胶化过程,缩短 SiO_2 气凝胶微球制备时间。在此基础上,研究阳离子表面活性剂结构(亲水基和疏水链长)和浓度、乙醇/水体积比、氨水用量对 SiO_2 气凝胶微球形貌和导热系数的影响,优化制备工艺条件,并探究所制 SiO_2 气凝胶微球的孔隙结构

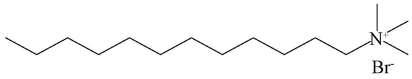
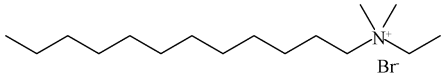
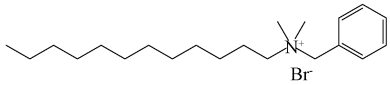
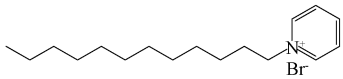
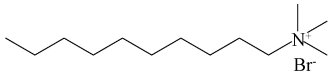
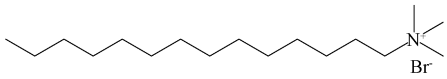
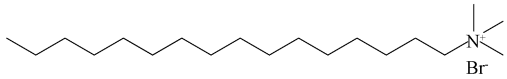
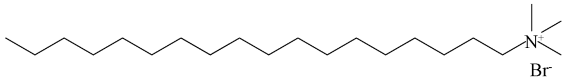
和疏水性能,为快速制备形貌规整的 SiO_2 气凝胶微球提供一定的技术参考。

1　实验部分

1.1　实验药品

甲基三甲氧基硅烷(MTMS,98%),十烷基三甲基溴化铵(MSDS,99%),十二烷基三甲基溴化铵(DTAB,97%),十四烷基三甲基溴化铵(TTAB,99%),十八烷基三甲基溴化铵(OTAB,98%),十二烷基溴化吡啶(DPB,98%)和十二烷基二甲基苄基溴化铵(DDAB,97%)均购自阿拉丁生化科技有限公司;十二烷基二甲基乙基溴化铵(EDDAB,98%)购自武汉卡布达化工有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,98%)购自上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇(EtOH,99.7%)和氨水($NH_3 \cdot H_2O$,25%～28%)购自杭州高晶精细化工有限公司;去离子水,实验室自制。本文选用的 8 种阳离子表面活性剂的分子结构和分子量示于表 1 中。

表 1　8 种阳离子表面活性剂的结构与分子量

阳离子表面活性剂种类	分子结构	分子量
DTAB		308.40
EDDAB		322.37
DDAB		384.45
DPB		328.33
MSDS		280.29
TTAB		336.46
CTAB		364.52
OTAB		392.58

1.2　SiO_2 气凝胶微球的制备

采用乳液模板法制备 SiO_2 气凝胶微球,制备工艺如图 1 所示。具体步骤如下:a)在 35 ℃下,将 20 mmol/L 阳离子表面活性剂(OTAB)加入到 100 mL 的乙醇/水溶液(乙醇和水体积比为 3∶7)中,搅拌至完全溶解后,加入 7 mL 硅源前驱体 MTMS,继续搅拌 10 min,形成 O/W 乳液;b)在搅拌条件下,缓慢向乳液中滴加 2.5 mL 浓度为 1 mol/L 的氨水,调节乳液 pH 值,催化 MTMS 水解、缩合形成纳米 SiO_2 溶胶分散液;c) 纳米 SiO_2 溶胶分散液在室温下静置陈化 2 h,形成 SiO_2 湿凝胶微球分散液;d)将制得的湿凝胶微球离心分离,用无水乙醇洗涤 3 次,于 80 ℃常压干燥 4 h,最终得到 SiO_2 气凝胶微球。

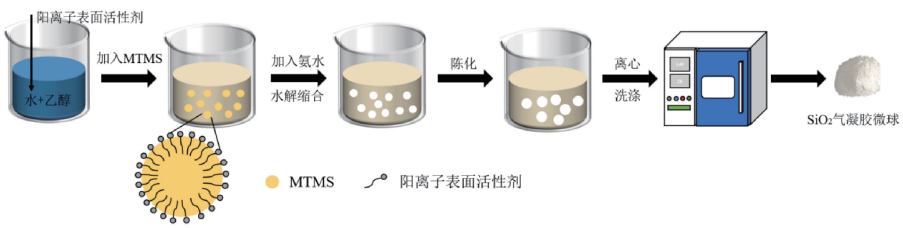


图 1　SiO_2 气凝胶微球的制备过程示意图

1.3 测试与表征

1.3.1 表观形貌表征

采用台式扫描电镜(SEM,Phenom Pro,复纳科学仪器(上海)有限公司)观察微球的表观形貌。测试前,将微球粉末粘贴在导电胶上,喷金处理后观察,测试电压为 10 kV。

1.3.2 粒径及单分散性测试

使用激光纳米粒度仪(Nano-S,英国马尔文仪器公司)测定样品的粒径及分散性指数。测试前取 0.5 mL 待测样用乙醇稀释,随后放入超声波清洗机超声波处理 30 min,使待测样在乙醇中分散;在 25 ℃下测试样品的粒径及分散性指数,扫描次数为 3 次,计算平均值为最终结果。

1.3.3 导热系数测试

通过热常数分析仪(TPS2500,凯戈纳斯仪器商贸(上海)有限公司)测试样品的导热系数。测试时,施加 5 mW 加热功率,单次检测时长 10 s,重复测定 3 次后取平均值作为最终热导率值。

1.3.4 Zeta 电位测试

采用液体 Zeta 电位测试仪(SZ-100V2,日本 HORIBA 公司)测定样品的 Zeta 电位值。测试前取 0.5 mL 待测样,用去离子水稀释 1000 倍,随后放入超声波清洗机超声波处理 30 min,使待测样在水中分散,在 25 ℃下测试样品的 Zeta 电位值。

1.3.5 表面张力测试

使用表面张力测试仪(K100,德国 Kruss 公司)测试样品的表面张力。在室温下,将装有阳离子表面活性剂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,测试不同样品的表面张力。

1.3.6 化学结构表征

通过傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,Nicolet Is20,赛默飞世尔科中国有限公司)对前驱体 MTMS、SiO_2 气凝胶微球的官能团结构进行分析。将 SiO_2 气凝胶微球与溴化钾混合、研磨、压片,将薄片固定测定红外光谱;取少量 MTMS 涂覆至溴化钾盐片上,固定测定红外光谱。

1.3.7 比表面积及孔径分布测试

采用静态比表面及孔径分析仪(JW-BK100,北京精微高博科学技术有限公司)对样品多孔结构进行表征。测试前,取 0.10～0.15 g 样品于测试管内,于 150 ℃条件脱气处理 6 h。以氮气为吸附介质,测试样品的孔径结构。

1.3.8 接触角测试

使用视频接触角测量仪(DSA 20,德国 Kruss 公司)对样品表面润湿性进行测试。将待测样品水平固定于载物平台后,通过微量注射器向其表面滴加水滴,将数码相机置于平行位置拍照,测量样品的水接触角。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 气凝胶微球制备工艺优化

在 SiO_2 气凝胶微球制备过程中,MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液、SiO_2 湿凝胶微球分散液稳定性对 SiO_2 气凝胶微球球形规整性影响较为关键;阳离子表面活性剂结构(亲水基和疏水链长)和浓度、乙醇/水体积比、氨水用量是影响 MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液和 SiO_2 湿凝胶微球分散液稳定性的关键因素,对 SiO_2 气凝胶微球的形貌与性能具有重要影响[5,14]。因此,需在 SiO_2 气凝胶微球的制备过程中对上述条件进行优化,实现对 SiO_2 气凝胶微球表观形貌与性能的调控。

2.1.1 阳离子表面活性剂亲水基

为探究阳离子表面活性剂亲水基对 SiO_2 气凝胶微球微观形貌和导热系数的影响,固定阳离子表面活性剂疏水链长为 C_{12},阳离子表面活性剂浓度为 20 mmol/L,乙醇/水体积比为 3∶7,氨水用量为 2.5 mL,采用不同亲水基阳离子表面活性剂(DTAB、EDDAB、DDAB、DPB)制备 SiO_2 气凝胶微球,测试微球的形态、粒径及分散性、导热系数,结果如图 2 所示。

图 2(a)—(d)为不同亲水基阳离子表面活性剂所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图,图 2(e)为 SiO_2 微球的粒径及分散性指数(PDI),由图可见:DTAB 所制微球形貌规整、粒径均一、球与球粘连较少;EDDAB 所制微球粘连,粒径均一性差。相比 EDDAB 所制微球,DDAB、DPB 所制微球粘连程度增加,微球球形度显著变差,这是由于乳液和分散液的 Zeta 电位与表面活性剂分子在界面处排列的紧密度协同作用会影响 MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液、SiO_2 湿凝胶微球分散液的稳定性;DTAB 所制乳液的 Zeta 电位值高,为 34.12 mV,乳液通过强静电斥力抑制乳滴聚结,从而生成均匀微球,DDAB 和 DPB 的 Zeta 电位值低,分别为 16.55 mV 和 14.39 mV,表明 MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液和 SiO_2 湿凝胶微球分散液静电斥力弱,抑制 MTMS 乳滴、

SiO_2 溶胶和 SiO_2 湿凝胶微球聚结的能力弱,导致微球粘连和形貌缺陷。

图 2(f)为不同亲水基阳离子表面活性剂所制 SiO_2 气凝胶微球的导热系数,DTAB 所制的 SiO_2 气凝胶微球导热系数最小,由 EDDAB 所制微球导热系数略有增加,由 DDAB、DPB 所制微球导热系数显著增加,这是由于 DTAB 所制微球球形度高、单分散性好,从而降低固相传热路径的热导;DDAB 和 DPB 所制微球粘连严重,产物中 SiO_2 气凝胶微球少,固相传热路径的热导增多,导热系数增加[16];当以 DTAB 为表面活性剂时,SiO_2 气凝胶微球形貌规整,导热系数最低,为 0.0538 W/(m•K)。

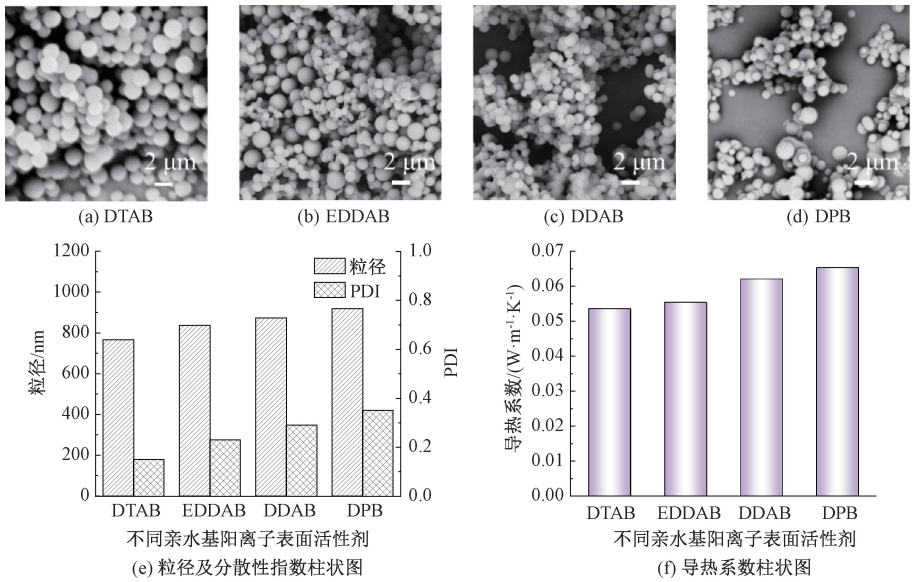


图 2　不同亲水基体积阳离子表面活性剂所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM、粒径及分散性指数、导热系数图

2.1.2　阳离子表面活性剂疏水链长度

为探究阳离子表面活性剂疏水链长度对 SiO_2 气凝胶微球微观形貌和导热系数的影响,固定阳离子表面活性剂的亲水基为三甲基铵阳离子($-N^+(CH_3)_3$),阳离子表面活性剂浓度为 20 mmol/L,乙醇/水体积比为 3∶7,氨水用量为 2.5 mL,采用不同疏水链长的阳离子表面活性剂(MSDS(C_{10})、DTAB(C_{12})、TTAB(C_{14})、CTAB(C_{16})、OTAB(C_{18}))制备 SiO_2 气凝胶微球,测试微球的形态、粒径及分散性、导热系数,结果如图 3 所示。

图 3(a)—(e)为不同疏水链长度的阳离子表面活性剂所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图,图 3(f)为 SiO_2 微球的粒径及 PDI,由图可见:阳离子表面活性剂疏水链短(如 MSDS(C_{10}))时,所制气凝胶微球粘连严重,平均粒径较大,粒径均一性差;随着阳离子表面活性剂疏水链长度的增加,微球球形越趋变好,球与球间粘连变少;当疏水链长(如 OTAB(C_{18}))时,微球形貌最规整,平均粒径小且分散性好;阳离子表面活性剂疏水链过长,影响表面活性剂常温下的水溶性。上述结果的主要原因如下:a)疏水链较短的阳离子表面活性剂分子间疏水作用力弱,表面活性剂分子在界面处排列较为松散[17],导致 MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液、SiO_2 湿凝胶微球分散液稳定性差,MTMS 易逃逸至连续相中水解、缩合,微球间容易相互粘连;b)随着表面活性剂疏水链增长,表面活性剂间疏水作用力逐渐增强,表面活性剂分子在界面处排列更加紧密,从而提升了 MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液、SiO_2 湿凝胶微球分散液的稳定性,使得微球间不易因 MTMS 的逃逸而造成相互粘连,所制 SiO_2 气凝胶微球形貌规整。随着疏水链长度增长,阳离子表面活性剂界面张力降低(见图 3(h)),界面能降低,形成 MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液、SiO_2 湿凝胶微球分散液的稳定性更好,所制微球粒径较小,分散性好[18]。

图 3(g)为不同疏水链长阳离子表面活性剂所制 SiO_2 气凝胶微球的导热系数,从图中可以看出:随着阳离子表面活性剂疏水链长度增加,导热系数呈逐渐减小的趋势;以 OTAB(C_{18})为乳化剂及分散剂时,所制 SiO_2 气凝胶微球导热系数最低,这是由于阳离子表面活性剂疏水链较短时,所制 SiO_2 气凝胶微球粘连严重,固相传热路径的热导增加,产物导热系数较高;随着阳离子表面活性剂疏水链增长,所

制 SiO_2 气凝胶微球形貌规整度提高,产物导热系数降低[19];当采用疏水链最长的 OTAB 作乳化剂及分散剂时,所制 SiO_2 气凝胶微球形貌规整,导热系数最低,为 0.0467 W/(m·K)。

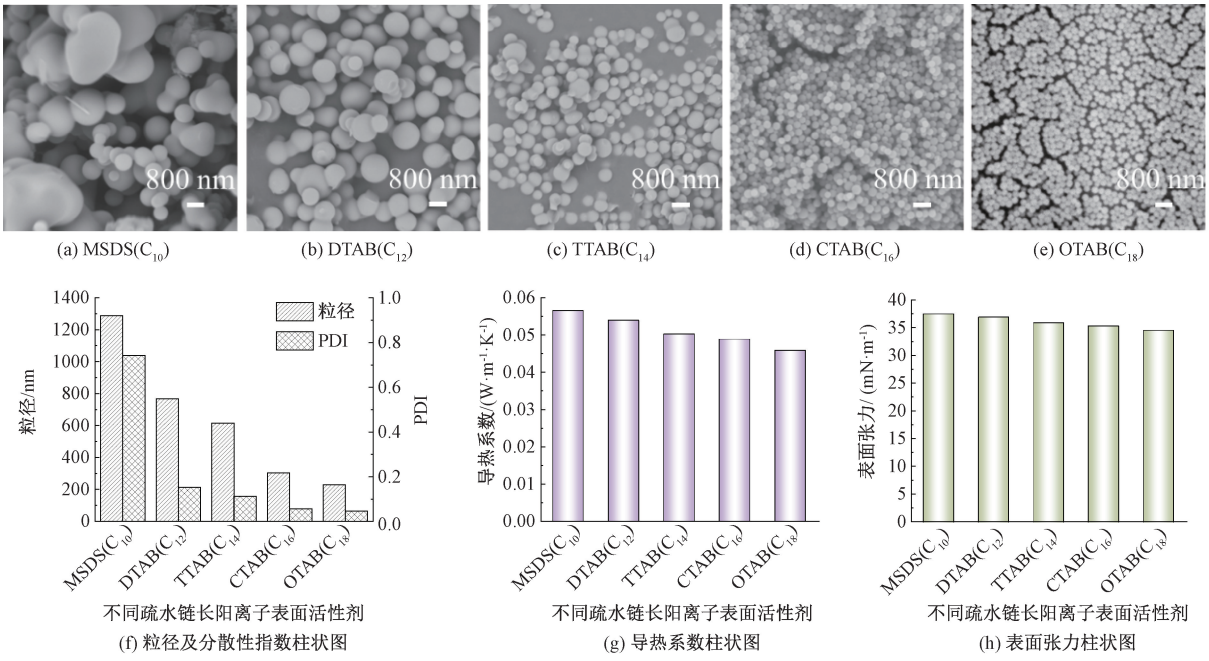


图 3 不同疏水链长阳离子表面活性剂所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM、粒径及分散性指数、导热系数图,不同疏水链长阳离子表面活性剂在乙醇/水溶液中的表面张力图

2.1.3 阳离子表面活性剂 OTAB 浓度

为研究阳离子表面活性剂 OTAB 浓度对 SiO_2 气凝胶微球微观形貌和导热系数的影响,固定乙醇/水体积比为 3∶7,氨水用量为 2.5 mL,采用不同 OTAB 浓度制备 SiO_2 气凝胶微球,测试微球的形态、粒径及分散性、导热系数,结果如图 4 所示。

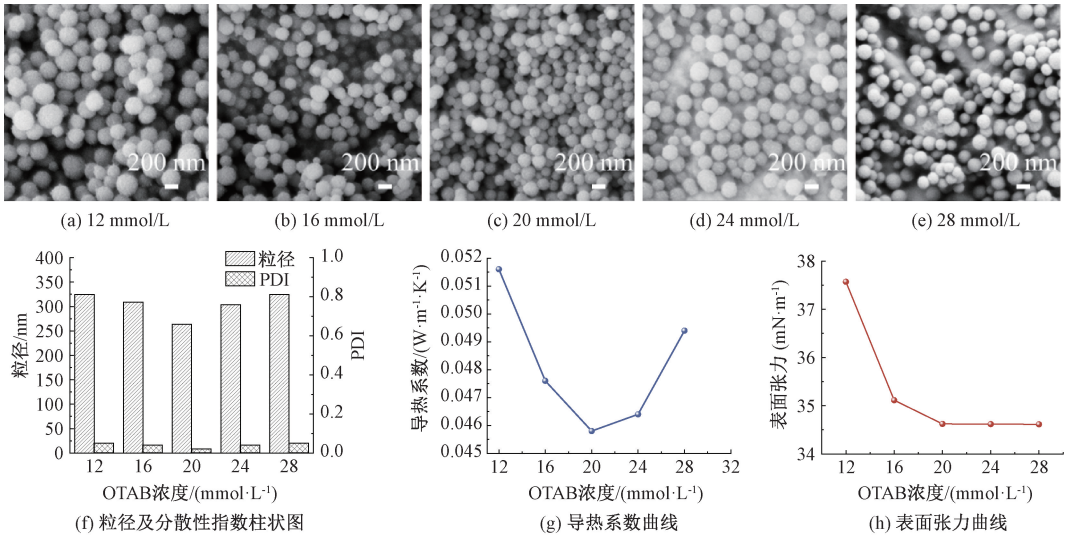


图 4 不同 OTAB 浓度下所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM、粒径及分散性指数、导热系数图,不同 OTAB 浓度在乙醇/水溶液中的表面张力图

图 4(a)—(e)为不同 OTAB 浓度下所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图,图 4(f)为 SiO_2 微球分散液的粒径及 PDI,由图可见:当 OTAB 浓度较低时,所制 SiO_2 气凝胶微球平均粒径较大,均一性较差;随着 OTAB 浓度增大,微球规整度越趋变好,粒径逐渐减小;当 OTAB 浓度为 20 mmol/L,微球形貌最规整,粒径均一;进一步增加 OTAB 浓度,微球球形度和粒径均一性均有所变差。这是由于 OTAB 浓度较低时,在连续相与分散相界面未形成完整的饱和吸附层,界面张力降低不足(如图 4(h)所示),

MTMS 乳液因布朗运动作用容易聚集,导致所制的微球粒径不均匀,存在粘连现象;OTAB 浓度增加至 20 mmol/L 时,OTAB 分子在界面形成完整吸附层,乳液稳定性得到提升,所制微球形貌规整、粒径均一。进一步增加 OTAB 浓度,表面张力基本不再变化(见图 4(f)),过量表面活性剂形成棒形和层型胶束,导致 MTMS 增溶于胶束,胶束内的 MTMS 水解、缩合,造成 SiO_2 气凝胶微球粘连和团聚增多。

图 4(g)为不同 OTAB 浓度下所制 SiO_2 气凝胶微球的导热系数,从图中可以看出:随着 OTAB 浓度的增加,导热系数呈先下降后上升的趋势;当 OTAB 浓度为 20 mmol/L 时,所制 SiO_2 气凝胶微球导热系数最小,这是由于 OTAB 浓度较低时,所制微球粘连,产物导热系数较高;随着 OTAB 的浓度增加,在界面处逐渐形成饱和吸附层,所获乳液稳定性提升,所制微球形貌规整,产物导热系数低;当 OTAB 浓度过量时,所制 SiO_2 气凝胶微球粘连,产物导热系数增加,当 OTAB 浓度为 20 mmol/L 时,所制 SiO_2 气凝胶微球形貌规整,导热系数最低,为 0.0458 W/(m·K)。

2.1.4　乙醇/水体积比

为探究乙醇/水的体积比对 SiO_2 气凝胶微球微观形貌和导热系数的影响,采用阳离子表面活性剂 OTAB 为乳化剂和分散剂,OTAB 浓度为 20 mmol/L,氨水用量为 2.5 mL,在不同乙醇/水体积比下制备 SiO_2 气凝胶微球,测试微球的形态、粒径及分散性、导热系数,结果如图 5 所示。

图 5(a)—(d)为不同乙醇/水体积比下所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图,图 5(e)为微球的粒径及 PDI。由图 5 可见:当乙醇/水的体积比为 1∶9时,气凝胶微球互相堆叠、聚集成块;随着乙醇/水体积比增加,气凝胶微球球形越趋变好,球与球间粘连变少;当乙醇/水体积比为 3∶7时,气凝胶微球球形度高、平均粒径小;进一步增加乙醇/水的体积比,微球的粘连程度呈现上升趋势,粒径显著增大,这是由于乙醇/水体积比较小时,连续相与硅烷偶联剂油相间的极性差较大,乳液相对不稳定,乳液液滴易发生聚结,从而形成块状 SiO_2 气凝胶;当乙醇/水体积比过大时,增大了分散相 MTMS 在水中的溶解度,乳液液滴内的 MTMS 容易逃逸至连续相中进行水解、缩合,造成微球粘连、粒径偏大。

图 5(f)为不同乙醇/水体积比下所制 SiO_2 气凝胶微球的导热系数,随着乙醇/水体积比的增加,导热系数呈先下降后上升的趋势;当乙醇/水体积比为 3∶7,所制 SiO_2 气凝胶微球导热系数最小,这是由于乙醇/水体积比为 1∶9时,SiO_2 气凝胶微球相互粘连堆叠成块,产物中 SiO_2 气凝胶微球少,通过固体 SiO_2 传导热量的成分大,产生“热桥效应”,热量更容易传导,使得产物导热系数较高[19];随着乙醇/水体积比增加,制得 SiO_2 气凝胶微球逐渐规整,导热系数逐渐降低;乙醇/水体积比过大时,所制 SiO_2 气凝胶微球粘连严重,产物中 SiO_2 气凝胶微球少,导热系数增大[14],当乙醇/水体积比为 3∶7时,所制 SiO_2 气凝胶微球形貌规整,导热系数最低,为 0.0455 W/(m·K)。

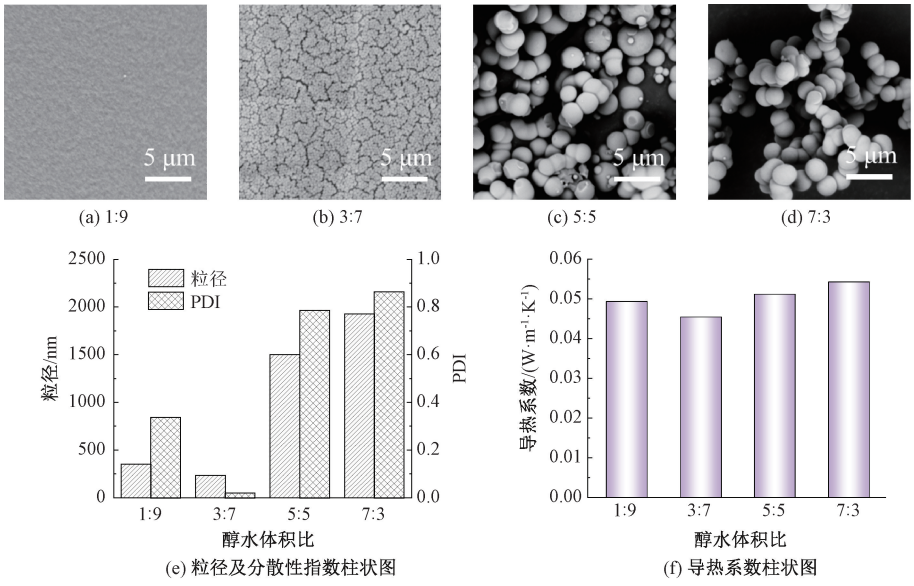


图 5　不同乙醇/水体积比下所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM、粒径及分散性指数、导热系数图

2.1.5 催化剂氨水用量

为分析乙醇/水的体积比对 SiO_2 气凝胶微球微观形貌和导热系数的影响,采用阳离子表面活性剂 OTAB 为乳化剂和分散剂,乙醇/水体积比为 3∶7,OTAB 浓度为 20 mmol/L,采用不同氨水用量制备 SiO_2 气凝胶微球,并测试微球的形态、粒径及分散性、导热系数,结果如图 6 所示。

图 6(a)—(e)为不同氨水用量下所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图,图 6(f)为 SiO_2 微球分散液的粒径及 PDI,由图可见:当氨水用量较少时,所制 SiO_2 气凝胶微球相互粘连、堆叠,分散性差;随着氨水用量增加,气凝胶微球球形越趋变好,球与球间粘连变少;当氨水用量增加至 2.5 mL 时,微球球形度高,粒径大小均一;进一步增加氨水用量,微球粒径增大,形貌规整度逐渐降低,这是由于氨水用量较少时,乳液体系碱性较弱,MTMS 水解速率慢,缩聚反应不完全,导致微球生长缓慢,受外界剪切力作用时,破坏 MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液和 SiO_2 湿凝胶微球分散液的稳定性,所制微球易发生团聚,分散性差;氨水用量适中时,MTMS 的水解、缩合反应速度合适,制备过程中 MTMS 乳液、SiO_2 溶胶分散液、SiO_2 湿凝胶微球分散液稳定性好,所制 SiO_2 气凝胶微球粒径均匀、球形度高。进一步增加氨水用量,体系碱性较强,MTMS 的缩聚反应过快,MTMS 乳滴由液态快速转变为固态,固化应力累积可能破坏界面膜,引发部分微球黏合,造成 SiO_2 气凝胶微球粘连,粒径增大。

图 6(g)为不同氨水用量下所制 SiO_2 气凝胶微球的导热系数,随着氨水添加量从 1.5 mL 增至 4.0 mL,产物导热系数呈现典型"V"型变化趋势,最低值 0.0453 W/(m·K)出现在 2.5 mL 优化点,这是由于氨水用量较少时,所制微球团聚、堆叠和分散性差,产物导热系数较高。随着氨水用量增加,MTMS 的水解、缩合反应速度适合,所制微球形貌规整,产物导热系数减小;继续增加氨水用量,MTMS 的缩聚反应过快,所制微球相互粘连,产物导热系数增加[5],当氨水用量为 2.5 mL 时,所制 SiO_2 气凝胶微球形貌规整,导热系数最低,为 0.0453 W/(m·K)。

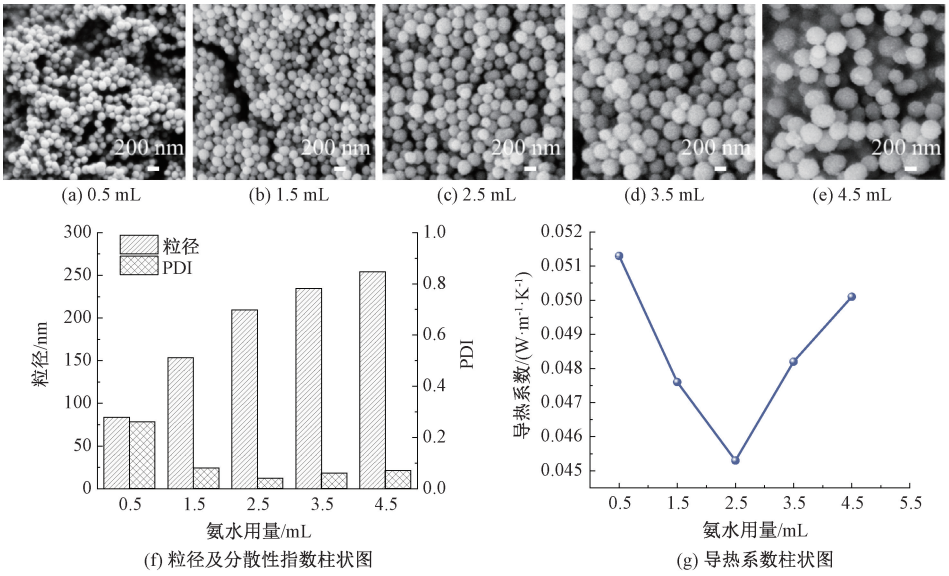


图 6 不同氨水用量下所制 SiO_2 气凝胶微球的 SEM、粒径及分散性指数、导热系数图

2.2 SiO_2 气凝胶微球结构及性能分析

2.2.1 化学结构

硅源前驱体 MTMS 及 SiO_2 气凝胶微球的红外光谱图如图 7 所示。由图 7 可知:SiO_2 气凝胶微球在 1037 cm^{-1} 处呈现显著的 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰,在 3450 cm^{-1} 附近出现 O—H 伸缩振动宽峰,表明了 MTMS 经历了水解、缩合反应并形成三维网络结构;1270 cm^{-1}($Si—CH_3$ 对称弯曲振动)与 750 cm^{-1}(Si—C 键伸缩振动)处信号强度增强,证实了硅氧网络交联度的提升;在 3000～2850 cm^{-1} 处保留了疏水甲基的伸缩振动峰[20-21],表明疏水性 SiO_2 气凝胶微球的成功制备。

2.2.2 形态结构

通过扫描电镜观察了 SiO_2 气凝胶微球放大 4 万倍时的表观形貌(见图 8),由阳离子表面活性剂 OTAB 在最佳制备工艺下得到的 SiO_2 气凝胶微球粒径均匀,球形度良好,平均粒径为 220 nm,表面较为粗糙。

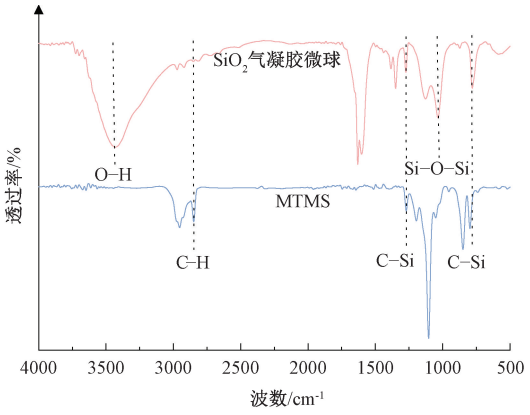


图 7　MTMS、SiO_2 气凝胶微球的红外光谱图

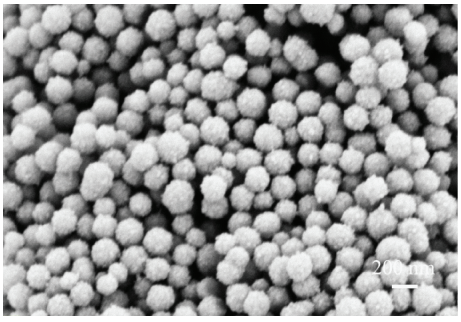


图 8　SiO_2 气凝胶微球的 SEM 图

2.2.3　孔径大小及分布

SiO_2 气凝胶微球的氮气吸附脱附等温曲线如图 9(a)所示,微球的吸附脱附等温线表现出典型Ⅳ型等温线(IUPAC 分类),表明 SiO_2 气凝胶微球具有介孔结构特征,微球的脱附分支在相对压力 $p/p_0=0.6$ 处形成闭合的 H4 型滞后环,表明 SiO_2 气凝胶微球存在微孔-介孔复合结构[22];SiO_2 气凝胶微球的介孔孔径主要分布于 2～5 nm(见图 9(b)),具有良好的介孔结构。阳离子表面活性剂 OTAB 在最佳聚合工艺下制得的 SiO_2 气凝胶微球具有较大的比表面积和总孔体积,比表面积达 689.636 m^2/g,孔体积达 0.586 cm^3/g,使得热传导路径复杂,有利于提升气凝胶微球的隔热性能。此外,SiO_2 气凝胶微球还有较小的孔径分布,可以更有效地阻碍热传导,热量在通过小孔时需要更多的路径和障碍,从而达到抑制气体热传导的目的。

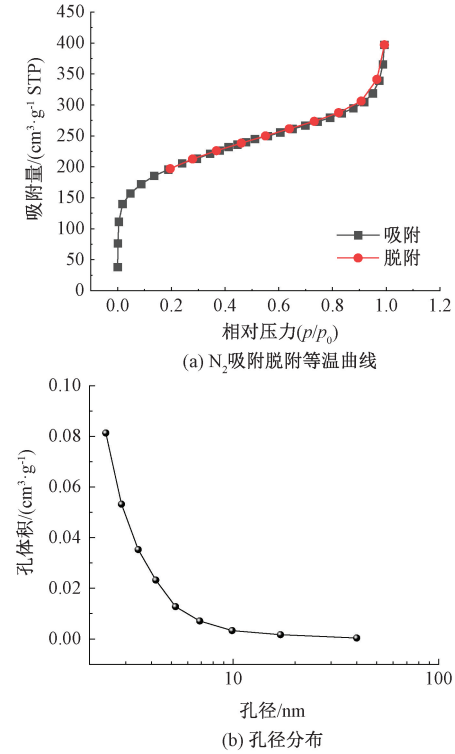


图 9　SiO_2 气凝胶微球的 N_2 吸附脱附等温曲线及孔径分布图

2.2.4　疏水性

通过视频接触角测量仪对 SiO_2 气凝胶微球表面疏水性进行测试,结果如图 10 所示。微球表面的水接触角为 145.1°,具有优异的疏水性能。这源于 MTMS 前驱体在溶胶-凝胶过程中原位保留的 $-CH_3$ 疏水基团,微球无需二次疏水化处理,因而满足防水和防潮等应用场景需求,简化了制备工艺。

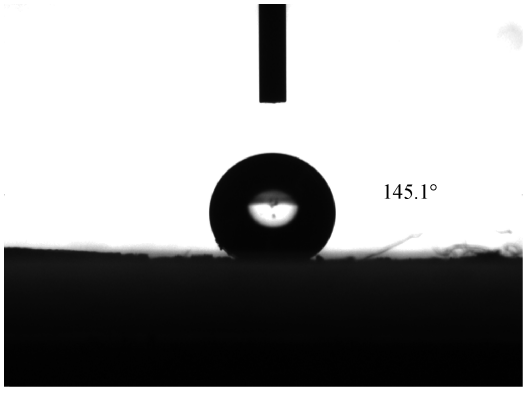


图 10　SiO_2 气凝胶微球水接触角测试图

2.2.5　隔热性能

图 11 为本实验所制 SiO_2 气凝胶微球与文献已

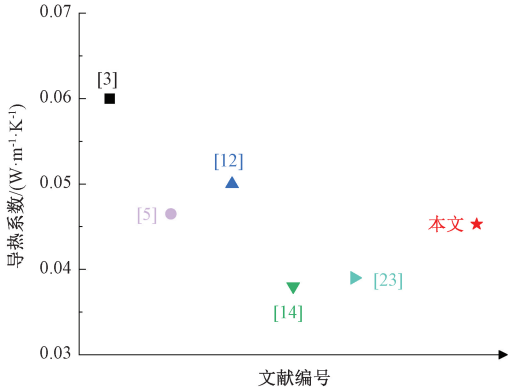


图 11　所制 SiO_2 气凝胶微球与其他文献报道的 SiO_2 气凝胶微球的导热系数对比图

报道 SiO_2 气凝胶微球的导热系数对比图,与已经报道的 SiO_2 气凝胶微球的导热系数相比[3,5,12,14,23],通过本乳液模板法制备的 SiO_2 气凝胶微球具有较小粒径和良好球形度的同时,能够获得较低的导热系数,拥有一定的隔热性能。

3 结 论

本文以 MTMS 为前驱体,水和乙醇为溶剂,阳离子表面活性剂为乳化剂及分散剂,氨水为 MTMS 水解、缩合催化剂,采用乳液模板法成功制备了 SiO_2 气凝胶微球,分析了阳离子表面活性剂结构和浓度、乙醇/水体积比、氨水用量对 SiO_2 气凝胶微球形貌和导热系数的影响,探究了所制微球的比表面积、孔径结构、疏水性能和隔热性能,主要结论如下:

a)阳离子表面活性剂疏水链长越长,所制备的 MTMS 乳液 Zeta 电位越大,SiO_2 气凝胶微球的形貌越规整,隔热性能越好。

b)当以 OTAB 为乳化剂及分散剂,当 OTAB 浓度为 20 mmol/L、乙醇/水体积比为 3∶7、氨水用量为 2.5 mL 时,所制 SiO_2 气凝胶微球球形度高、粒径分布窄,平均粒径为 220 nm。

c)制得的 SiO_2 气凝胶微球平均孔径为 3.595 nm,孔体积为 0.586 cm^3/g,比表面积达 689.636 m^2/g,具有较好的隔热性和疏水性,导热系数为 0.0453 W/(m·K),水接触角为 145.1°。

d)以阳离子表面活性剂 OTAB 为乳化剂或分散剂,以 MTMS 为硅源分散相,水和乙醇混合液为连续相,采用乳液模板法,可制备低导热系数的 SiO_2 气凝胶微球,前驱体凝胶化时间仅需 58 s,陈化时间为 2 h,从微球开始制备到干燥得到产物的过程为 7 h,对有机溶剂的消耗少,符合节能减排、绿色环保理念。

本文以 MTMS 为分散相,水和乙醇混合溶液为连续相,OTAB 为乳化剂和分散剂,氨水为 MTMS 水解、缩合催化剂,采用乳液模板法成功制备小粒径、形貌规整、导热系数较低的 SiO_2 气凝胶微球,并缩短了微球的制备周期。对于乳液、分散液稳定性的影响因素,如表面活性剂在界面处的排列分布情况、表面活性剂分子在界面的斥力与回斥力作用等缺乏细致和深入地了解。在后续工作中,可尝试用高分辨率 AFM,通过探针扫描界面,观察表面活性剂分子在界面形成的单层或多层结构;也可尝试通过 GROMACS 软件,模拟表面活性剂分子在界面的动态行为,计算表面活性剂的斥力与回斥力。

参考文献:

[1] Lu Y Q, Niu Z X, Yuan W Z. Multifunctional magnetic superhydrophobic carbonaceous aerogel with micro/nano-scale hierarchical structures for environmental remediation and energy storage[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 851-860.

[2] He S, Wu X Y, Zhang X Q, et al. Preparation and properties of thermal insulation coating based on silica aerogel[J]. Energy and Buildings, 2023, 298: 113556.

[3] He F, Qi Z T, Zhen W, et al. Thermal conductivity of silica aerogel thermal insulation coatings[J]. International Journal of Thermophysics, 2019, 40(10): 92.

[4] 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.

[5] 姚利萍, 吴明华, 李超, 等. SiO_2 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.

[6] Ren J, Zhou J T, Kong Y, et al. Development of regular hydrophobic silica aerogel microspheres for efficient oil adsorption[J]. Langmuir, 2023, 39(1): 478-486.

[7] Sun S J, Ma Z, Liu Y B, et al. Preparation and characterization of ZrB_2/SiC composite powders by induction plasma spheroidization technology[J]. Ceramics International, 2019, 45(1): 1258-1264.

[8] 陈琦峰. 二氧化硅气凝胶微球的制备及吸附性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 27-30.

[9] Zhu H L, Liu Y F, Chen J, et al. A one-step ultrasonic spray pyrolysis approach to large-scale synthesis of silica microspheres [J]. Silicon, 2020, 12(7): 1667-1672.

[10] 赵文超, 杨润泽, 肖沛文, 等. 二氧化硅微球制备方法研究进展[J]. 功能材料, 2024, 55(5): 5038-5046.

[11] 甘礼华, 刘明贤, 庞颖聪, 等. 新型纳米多孔 SiO_2 气凝胶微球材料的制备[J]. 无机化学学报, 2006(9): 1740-1744.

[12] Chen Q F, Wang H, Sun L Y. Preparation and characterization of silica aerogel microspheres[J]. Materials, 2017, 10(4): 435.

[13] 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 Adv, 2014, 4(9): 4535-4542.

[14] 高雷, 李超, 赵惠莹, 等. 基于聚乙二醇(PEG)胶束模板法的 SiO_2 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.

[15] Wang D D, Li X Y, Liu Z H, et al. Preparation of hollow silica nanospheres in O/W microemulsion system by hydrothermal temperature changes[J]. Solid State Sciences, 2017, 63: 62-69.

[16] Bi C, Tang G H, Hu Z J, et al. Coupling model for heat transfer between solid and gas phases in aerogel and experimental investigation[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 79: 126-136.

[17] Liu Y Q, Wu Q Z, Zhang J, et al. Food emulsions stabilized by proteins and emulsifiers: A review of the mechanistic explorations [J]. International Journal of Biological

Macromolecules, 2024, 261: 129795.

[18] Oesterhelt F, Rief M, Gaub H E. Single molecule force spectroscopy by AFM indicates helical structure of poly (ethylene-glycol) in water[J]. New Journal of Physics, 1999, 1: 6.

[19] Liang X, Liu X J. Numerical investigation of the gas-solid heat transfer characteristics of packed multi-size particles [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 149: 119237.

[20] 贺香梅, 徐壁, 蔡再生. MTMS 基 SiO_2 气凝胶的制备及其影响因素[J]. 广东化工, 2014, 41(1): 21-22,34.

[21] 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.

[22] Ren S E, Liu K, Wang K, et al. ZrC/C aerogel with high compressive strength by a carbothermic process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(9): 4710-4719.

[23] Liu L, Fu J, Hu X Y, et al. Ultrafine silica aerogels microspheres for adaptive thermal management in large-temperature-fluctuation environment[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144258.

团队介绍

吴明华教授团队长期从事纺织化学与染整工程技术研究,专注于解决纺织品功能化整理中的关键技术难题,主要研究方向包括环保型染整助剂开发、功能整理纺织品等。团队依托国家自然科学基金、浙江省重点研发计划项目及校企合作重大项目支持,近年来在染整助剂和功能纺织品领域取得突破性进展,例如聚酯聚醚有机硅三元共聚型多功能高效涤纶整理剂制备与应用技术,聚醚、胺基和聚硅氧烷三嵌段共聚物制备与应用技术,新型液体活性染料制备的关键技术,印染色彩数字化设计与生产优化运行关键技术及应用,气凝胶微球制备技术及应用等。团队承担国家级项目 5 项,省部级项目 20 余项,企业合作项目近 100 项,在国内外重要学术期刊上发表文章 250 余篇,授权国家发明专利 20 余项,培养硕士、博士和博士后近百人。团队通过产学研用深度融合,为我国纺织行业绿色转型与高附加值产品开发提供了关键技术支撑。

(责任编辑:张会巍)