

## 二氧化硅气凝胶的增韧与阻燃改性

秦汉栋<sup>1</sup> 苏佳杭<sup>1</sup> 胡爽<sup>2</sup> 李贞玉<sup>1\*</sup>

1. 长春工业大学 化学工程学院, 吉林 长春 130012  
2. 富奥汽车零部件股份有限公司, 吉林 长春 130011

**[摘要]** 本论文基于甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 作为有机硅源, 运用溶胶-凝胶法制备柔性硅气凝胶。为研究阻燃剂改性对气凝胶的影响, 把不同种类和不同量的阻燃剂添加进体系中, 对改性气凝胶的形态、元素组成和晶体结构进行了详细表征。经过改性后气凝胶的导热系数为  $0.03872\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 其中添加 10wt%磷酸铵的气凝胶材料表现出最佳的阻燃效果。

**[关键词]**  $\text{SiO}_2$  气凝胶; 阻燃改性; 纤维复合; 阻燃

DOI: 10.33142/nsr.v1i3.14919

中图分类号: O684

文献标识码: A

## Toughening and Flame Retardant Modification of Silica Aerogel

QIN Handong<sup>1</sup>, SU Jiahang<sup>1</sup>, HU Shuang<sup>2</sup>, LI Zhenyu<sup>1\*</sup>

1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun, Jilin, 130012, China  
2. Fuaao Automotive Parts Co., Ltd., Changchun, Jilin, 130011, China

**Abstract:** Based on methyltrimethoxysilane (MTMS) as the organic silicon source, the flexible silicon aerogel was prepared by the sol-gel method in this paper. In order to study the effect of flame retardant modification on aerogels, different kinds and amounts of flame retardants were added to the system, and the morphology, elemental composition and crystal structure of modified aerogels were characterized in detail. The thermal conductivity of the modified aerogel was  $0.03872\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , and the aerogel material with 10 wt% ammonium phosphate showed the best flame retardant effect.

**Keywords:**  $\text{SiO}_2$  aerogel; flame retardant modification; fiber composite; flame retardant

### 引言

气凝胶材料具有低密度、高比表面积、高孔隙率以及低介电常数等优点<sup>[1]</sup>。多种不同的官能团被引入气凝胶的网络构建过程中, 亦或是其他纳米材料被掺入, 如此可使气凝胶具备更优异的性能。气凝胶材料在许多领域都得以广泛的应用, 包括阻燃性能<sup>[2-3]</sup>、隔热性能<sup>[4-6]</sup>、吸附性能<sup>[7-9]</sup>和催化性能<sup>[10]</sup>等领域。

$\text{SiO}_2$ 气凝胶的自增韧主要包括以下两种方法: 凝胶时效增强<sup>[11]</sup>和“柔韧性”前驱体增强<sup>[12]</sup>。此外, 引入纤维作为增强相是一种非常优质的选择<sup>[13]</sup>。T. Zhou<sup>[14]</sup>等人使用水玻璃和甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 双硅源复合玻璃纤维。气凝胶纤维复合材料与纯气凝胶相比具有优异的机械强度。Shi 和 Yang<sup>[15]</sup>用陶瓷纤维增韧  $\text{SiO}_2$  气凝胶, 得到的复合材料杨氏模量达到 7.4MPa, 抗压强度达到 13.5MPa, 与纯气凝胶相比, COM 显著改善<sup>[16]</sup>。

二氧化硅气凝胶中含有大量有机基团 (Si-OR 和 Si-R), 在高温下, 这些有机成分会被氧化, 释放出可燃挥发性成分, 与火源接触后引燃, 并进一步促进气凝胶的热氧化, 存在火灾隐患<sup>[17]</sup>。通过调节气凝胶骨架上的有机基团数量, 可以降低其燃烧性能, 以减少火灾风险<sup>[18]</sup>。在酸碱两步法中, 用磷酸作为酸催化剂相比传统的水氯酸和草酸, 能显著提升阻燃效果<sup>[19]</sup>。磷酸在高温下会生成偏磷酸, 偏磷酸能够促进吸热脱水反应生成碳, 同时形成稳定聚合物隔绝

氧气, 从而达到阻燃目的<sup>[20]</sup>。通过减少有机基团或引入磷酸催化剂, 可以有效改进二氧化硅气凝胶的阻燃性能。

### 1 实验

#### 1.1 实验原材料

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、聚磷酸铵 (APP)、正硅酸乙酯、氢氧化铝、甲醇、乙醇、异丙醇、正己烷、三聚氰胺、乙酸、氨水和玻璃纤维。这些化学试剂供应商分别是国药集团化学试剂有限公司、西亚试剂、北京化工厂和西陇化工股份有限公司。

#### 1.2 阻燃改性气凝胶的制备方法

本实验运用溶胶-凝胶法制备了阻燃改性的增韧二氧化硅气凝胶, 按照一定的比例称取十六烷基溴化铵 (CTAB) 以及混合溶液, 混合溶液中 MTMS 和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的质量比为 2:1, 并匀速搅拌。30℃ 恒温下匀速搅拌 1h, 逐滴加入氨水调节混合溶液的 pH 值为 8~9, 将预先处理过的聚酯纤维与阻燃剂 (氢氧化铝、三聚氰胺以及聚磷酸铵) 加入混合溶液中。放入 40℃ 恒温干燥箱中进行凝胶化反应, 老化 4h。加入异丙醇和正己烷分别置换 12h; 进行常压干燥至干燥完成, 得到改性后的气凝胶材料。

#### 1.3 性能测试方法

##### 1.3.1 扫描电镜 (SEM)

采用 SU3800 型扫描电镜。

### 1.3.2 红外光谱 (FIRT)

采用型傅里叶变换红外光谱仪 Tensor27。

### 1.3.3 压汞分析

使用型号为 AutoPore IV9500 的压汞仪。

### 1.3.4 多晶 X 射线衍射分析

使用 D8 ADVANCE 型衍射仪。

### 1.3.5 疏水角

利用自动滴定系统。

### 1.3.6 热重分析 (TG)

使用 TGA4000 型热重分析仪。

### 1.3.7 导热系数的测定

使用 WNK-200D 型导热测定仪。

### 1.3.8 阻燃性能

#### (1) 极限氧指数 (LOI)

使用临界氧指数分析仪 GB/T。

#### (2) 可燃性 UL-94 等级测定

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同阻燃剂改性

#### 2.1.1 三聚氰胺改性增韧气凝胶

三聚氰胺具有低腐蚀性、低毒性、低水溶性和低应用成本等优点,符合现代阻燃剂的环保要求。该研究使用三聚氰胺浸泡法对增韧二氧化硅气凝胶进行了改性,达到了 UL-94 V-0 的可燃性标准。该实验研究了不同三聚氰胺添加量水平 (0wt%、6wt%、8wt%、10wt%、12wt%) 对气凝胶阻燃性能的影响。

实验结果显示,未添加阻燃剂的增强气凝胶的氧指数 (LOI) 为 22%,表明其为可燃材料。然而,随着不同量三聚氰胺阻燃剂的加入,LOI 值显著提高,并且未出现明显的滴落现象。这表明三聚氰胺对增强气凝胶具备一定的阻燃效果。

表 1 三聚氰胺含量对气凝胶燃烧性能的影响

三聚氰胺含量 wt%	LOI%	垂直燃烧水平	滴液现象
0	22	V-2	轻微
6	22	V-1	轻微
8	23.5	V-1	无,成碳良好
10	23.5	V-1	无,成碳良好
12	25	V-1	无,成碳良好

#### 2.1.2 聚磷酸铵改性增韧气凝胶

在增强型气凝胶中引入聚磷酸铵 (APP) 已被证实能够显著提升气凝胶的极限氧指数 (LOI) 和阻燃性能。随着 APP 含量的增加,LOI 值显著上升,特别是在添加 10 wt% 的 APP 时,LOI 达到了 28%。此外,此时的气凝胶在 UL-94 测试中达到了 V-0 级别,没有出现熔体滴落现象,并且碳化效果良好。因此,聚磷酸铵显著提高了增强型气凝胶的阻燃性能,其中 10% 的 APP 含量最为有效。

表 2 聚磷酸铵含量对气凝胶燃烧性能的影响

聚磷酸铵含量 wt%	LOI%	垂直燃烧水平	滴液现象
0	22	V-2	轻微
6	24.5	V-1	轻微
8	26	V-0	无,成碳良好
10	28	V-0	无,成碳良好
12	27.5	V-0	无,成碳良好

### 2.2 阻燃改性气凝胶表征

#### 2.2.1 电镜扫描 (SEM) 及能量色散 X 射线光谱 (EDX) 测试

通过扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散 X 射线光谱 (EDX) 研究了阻燃剂对气凝胶结构的影响。SEM 图像显示,未添加阻燃剂的二氧化硅气凝胶呈现出有序的颗粒沉积和连续孔隙率的三维网络结构。在加入聚磷酸铵后,气凝胶的孔径小且分布更加均匀,导致比表面积增加,平均孔径减小。EDX 光谱显示,经过聚磷酸铵改性后,气凝胶中检测到了磷元素,证明了聚磷酸铵与二氧化硅的成功结合。

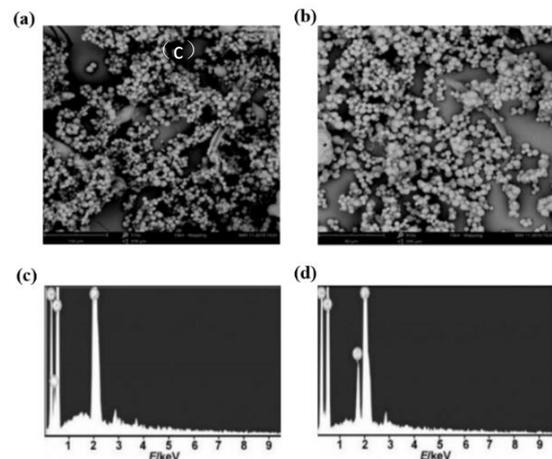


图 1 电镜扫描 (SEM) 及能量色散 X 射线光谱 (EDX) 测试: (a) 纯气凝胶的 SEM 图像, (b) 添加聚磷酸铵的 SEM 图像, (c) 未添加 APP 的气凝胶 EDX 能谱图, (d) 添加 10%APP 的 EDX 能谱图

#### 2.2.2 阻燃改性气凝胶锥形量热分析

为了进一步研究聚磷酸铵阻燃改性后凝胶的燃烧行为,进行了锥形量热分析实验,热辐射量为 35 kW/m<sup>2</sup>,样品尺寸为: 100mm×100mm×15mm,相关数据如放热速率峰值 (pHRR)、放热时间 (TTPHRR)、点火时间 (TTI) 和总放热时间 (THR) 等数据。

实验结果显示,添加聚磷酸铵 (APP) 显著降低了增强气凝胶的总热值 (THR)、峰值热释放率 (PHRR) 和火灾危险指数 (FGR)。具体数据表明,添加 10wt% 的 APP 使得 THR 降低了 69.5%,PHRR 降低了 29.9%,FGR 值降低了 80%。此外,达到峰值热释放率 (TPHRR) 的时间也得到了延长。这些结果表明,聚磷酸铵的加入可以显著提升气凝胶的阻燃性能,并有效抑制燃烧过程中产生的烟雾。

表 3 聚磷酸铵改性气凝胶锥形量热 CC 数据

CC 值	纯气凝胶	APP10wt%气凝胶
点火时间 TTI (s)	8	10
放热峰值 PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	96.7	67.8
放热峰值时间 TPHRR (s)	10	35
火灾危险指数 FGR (kW/m <sup>2</sup> · s)	9.67	1.94
总热释放 THR (MJ/m <sup>2</sup> )	98.5	30
峰值烟耗 PSPR (m <sup>2</sup> /s)	0.032	0.015
总烟雾产生 TSP (m <sup>2</sup> )	70.5	12.6

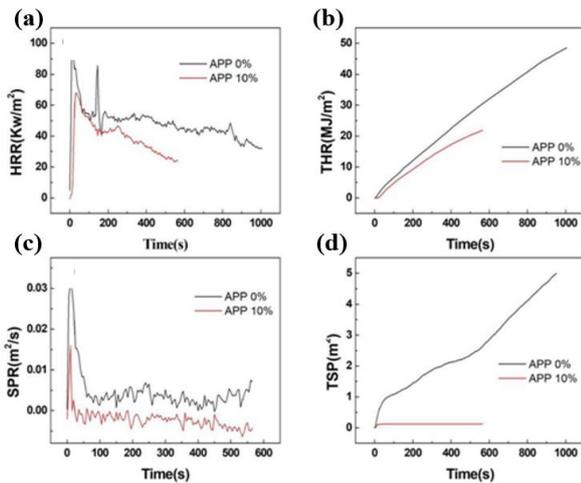


图 2 聚磷酸铵改性气凝胶锥形量热曲线图: (a) HRR, (b) THR, (c) SPR, (d) TSP 的

### 2.2.3 阻燃改性热重 (TG) 测试

根据热重分析,两种类型的气凝胶在失重和平衡温度方面没有显著差异。高达 28°C,纯气凝胶的失重主要是由于挥发性物质的释放和其中一些分解。在 280~400°C 之间,质量损失率比较稳定,这主要是由于反应物的不断缩合。在 400~480°C 时,质量损失率增加,这是由于 -CH<sub>3</sub> 在二氧化硅网络中发生氧化反应。高于 500°C 时,质量稳定,添加阻燃剂的气凝胶的碳含量为 68%,而未添加的气凝胶的碳含量为 54%。这种差异可能是由于聚磷酸铵的分解促进了碳层的形成,加强了表面碳层的热稳定性,从而提高了整个气凝胶的热稳定性。

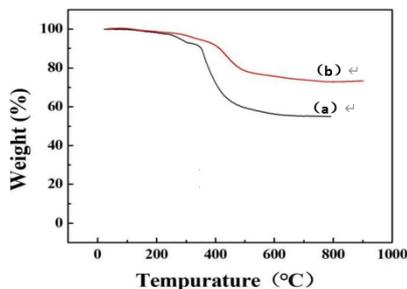


图 3 10wt%聚磷酸铵阻燃改性气凝胶和纯气凝胶的 TGA 图: (a) 未改性 (b) 添加 10wt%APP

### 2.2.4 阻燃改性气凝胶残炭测试

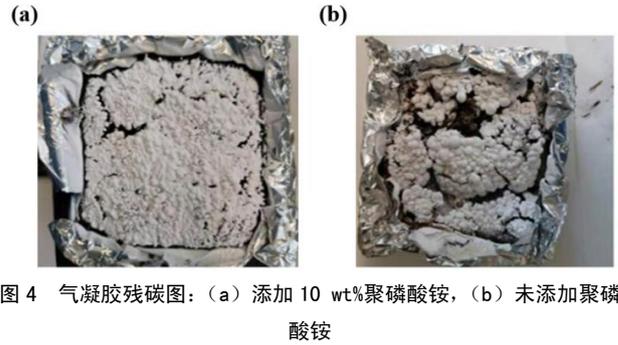


图 4 气凝胶残炭图: (a) 添加 10 wt%聚磷酸铵, (b) 未添加聚磷酸铵

在高温辐射下,未经过阻燃改性的纯气凝胶表面容易出现裂纹,这是因为 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团在高温条件下会转化为 Si-OH 基团,同时产生可燃物质,导致表面产生裂纹以及凝胶内部结构的塌陷。相反,添加了聚磷酸铵 (APP) 的气凝胶在燃烧后能够形成致密的碳层,展现出更优异的阻燃性能。APP 在燃烧过程中会生成多磷酸,这些多磷酸与碳源发生酯化反应,生成不易燃的泡沫碳层。该碳层能够有效阻止热传导和氧气扩散,从而防止进一步的燃烧。

### 3 结论

研究通过溶胶-凝胶法成功制备了二氧化硅气凝胶。通过添加不同种类的阻燃剂对原有气凝胶材料进行优化得出以下结论:

经过改性后气凝胶的导热系数为 0.03872 W/(m · K),其中添加 10wt%磷酸铵的气凝胶材料表现出最佳的阻燃效果。在阻燃性能测试中,氧指数 (LOI) 达到 28%,并且通过 UL-94 等级测试获得了 V-0 的分级。

基金项目:吉林省自然科学基金 (YDZJ202301ZYTS534)。

### [参考文献]

[1]S Huang,X Wu,Z Li,et al.synthesis and characterization of monolithic ambient pressure dried MTMS aerogels in pure water[J].Porous Mater,2020(27):1241-1251.  
[2]Y Wang, Z Li,L Huber,et al.Reducing the thermal hazard of hydrophobic silica aerogels by using dimethyldichlorosilane as modifier[J].Sol-Gel Sci. Technol,2020(93):111-122.  
[3]Zhou T,Cheng X,Pan Y,et al.Mechanical performance and thermal stability of glass fiber reinforced silica aerogel composites based on co-precursor method by freeze drying[J].Applied Surface Science,2018(437):321-328.  
[4]R Zhang,X Hou,C Ye,et al.Fabrication and properties of fibrous porous mullite-zirconia fiber networks with a quasi-layered structure[J].Eur

Ceram Soc, 2016 (36): 3539-3544.

[5] Q Chen, S Wang, Z Li. Fabrication and characterization of aluminum silicate fiber reinforced hollow mesoporous silica microspheres composites[J]. *Micro Meso Mater*, 2012(152): 104-109.

[6] G Zu, J Shen, W Wang, et al. Silica-titania composite aerogel photocatalysts by chemical liquid deposition of titania onto nanoporous silica scaffolds[J]. *ACS Appl Mater. Interfaces*, 2015(7): 5400-5409.

[7] L Xu, Y Jiang, J Feng, et al. Infrared-opacified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> aerogel composites reinforced by SiC-coated mullite fibers for thermal insulations[J]. *Ceram Int*, 2015(41): 437-442.

[8] H Aripin, S Mitsudo, E S Prima, et al. Crystalline mullite formation from mixtures of alumina and a novel material-silica xerogel converted from sago waste ash[J]. *Ceram Int*, 2014(41): 6488-6497.

[9] Waravut Puthai, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, et al. SiO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub> nanofiltration membranes of different Si/Zr molar ratios: Stability in hot water and acid/alkaline solutions[J]. *Membr. Sci*, 2017(524): 700-711.

[10] X Wu, G Shao, X Shen, et al. Synthesis of a novel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composite aerogel with high specific surface area at elevated temperatures using inexpensive inorganic salt of aluminum[J]. *Ceram. Int*, 2016(42): 874-882.

[11] X Li, Q Wang, H Li, et al. Effect of sepiolite fiber on the structure and properties of the sepiolite/silica aerogel composite[J]. *Sol-Gel Sci. Technol*, 2013(67): 646-653.

[12] D Shi, Y Sun, J Feng, et al. Experimental investigation on high temperature anisotropic compression properties of ceramic-f

iber-reinforced SiO<sub>2</sub> aerogel[J]. *Mater. Sci. Eng*, 2013(585): 25-31.

[13] H Wu, Y Liao, Y Ding, et al. Engineering Thermal and Mechanical Properties of Multilayer Aligned Fiber-Reinforced Aerogel Composites[J]. *Heat Transfer Eng*, 2014(35): 1061-1070.

[14] J J Zhao, Y Y Duan, X D Wang, et al. An analytical model for combined radiative and conductive heat transfer in fiber-loaded silica aerogels[J]. *Non Cryst. Solids*, 2012(358): 1303-1312.

[15] H Zhang, W Z Fang, X Wang, et al. Thermal conductivity of fiber and opacifier loaded silica aerogel composite, *Int[J]. Heat Mass Transf*, 2017(115): 21-31.

[16] H Jia, S Liu, Z Mao, et al. Preparation and properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> aerogel/alumina framework composite[J]. *Ceram. Int*, 2021(47): 1466-1471.

[17] H Brendel, G Seifert, F Raether. Heat Transfer Properties of Hollow-Fiber Insulation Materials at High Temperatures[J]. *Thermophys Heat Transfer*, 2016(31): 22-25.

[18] Q Tian, N Wu, B Wang, et al. Fabrication of hollow SiC ultrafine fibers by single-nozzle electrospinning for high-temperature thermal insulation application[J]. *Mater. Lett*, 2019(239): 109-112.

[19] J Zhou, Y L Hsieh. Nanocellulose aerogel-based porous coaxial fibers for thermal insulation[J]. *Nano Energy*, 2020(68): 104305.

[20] H Liu, M Hu, J Jiao, et al. Geometric optimization of aerogel composites for high temperature thermal insulation applications[J]. *Non Cryst. Solids*, 2020(547): 120306.

作者简介: 秦汉栋 (1999—), 男, 研究生, 师承李贞玉教授, 研究方向环境功能材料。