

学校编码: 10384

分类号: \_\_\_\_\_ 密级: \_\_\_\_\_

学号: 20620141151462

UDC \_\_\_\_\_

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

隔热保温材料: 复合二氧化硅以及一种新型  
聚离子液体

Thermal Insulation Materials: Silica Composite and a Novel  
Polymeric Ionic Liquid

魏文欣

指导教师姓名: 李军教授

企业导师姓名: 黄小钟讲师

企业导师单位: 广东龙湖科技股份有限公司

专 业 名 称: 化学工程

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2017 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

隔热保温材料在建筑装饰、工业生产、航空航天等领域有广泛需求,按其材料性质可以分为无机与有机保温材料两类。无机保温材料中最有应用潜力的是二氧化硅气凝胶;本课题组前期研究提出连续加压碳化法,其结合超临界干燥能够获得优秀性能的二氧化硅气凝胶粉体,然而该粉末产品难以作为成品隔热保温材料应用,为此本文进行复合二氧化硅保温材料的研究。有机保温材料面临热导率高,热稳定性差等缺点,制约了新材料的发展,为此本文提出聚离子液体作为保温材料的新思路并开展研究。

以仲丁醇铝和聚乙烯醇为添加剂通过不同方法与二氧化硅复合,得到复合二氧化硅,研究原材料的特性以及添加剂对复合材料热导率的影响。结果表明,硅铝复合隔热保温材料热导率的影响因素主要为:前驱体硅酸钠水溶液的浓度和仲丁醇铝与硅的摩尔比。当硅酸钠水溶液浓度为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 仲丁醇铝与硅的摩尔比例为 0.2 时,室温下该复合材料热导率最低为  $0.044 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。聚乙烯醇复合二氧化硅热导率的影响因素主要为聚乙烯醇的加入量。当聚乙烯醇加入量为 50.8 wt% 时,该复合材料热导率最低为  $0.034 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

提出并合成一种季磷盐聚离子液体,测量其热导率与热稳定性,探究其适宜的合成条件,并对其燃烧性能和发泡后热导率进行测量。结果表明,该季磷盐聚离子液体阴离子种类、单体浓度、聚合时间以及聚合温度对其热导率、玻璃转化温度以及熔点均会产生影响。当阴离子为六氟磷酸根、单体浓度为  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 聚合时间 6 h, 聚合温度为  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  时,所得材料  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  下热导率为  $0.092 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 并且适当发泡后,其热导率可低至  $0.034 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 且其玻璃转化温度和熔点分别高达  $210.1 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $421.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 。经氧指数测试,表明该聚离子液体有阻燃效果。

**关键词:** 复合二氧化硅; 聚离子液体; 隔热保温材料; 热导率

## Abstract

Thermal insulation materials are widely used in building decoration, industrial production, aerospace, and so on. From the nature of materials, it includes inorganic and organic thermal insulation materials. The most potentially used inorganic thermal insulation material is silica aerogel; our group recently proposed a continuous pressurized carbonation method combined with supercritical drying for synthesis of high quality silica aerogel powders. However, the powder silica aerogel is hardly used in many application cases; therefore, this work tries to prepare silica composite to solve the problem. On the other hand, the organic thermal insulation material possesses obvious disadvantages, such as, relatively high thermal conductivity and poor heat stability; therefore, this work proposes and studies polymeric ionic liquid as a new type of organic thermal insulation material.

Different silica composites were synthesized with aluminum tri-sec-butoxide (ASB) and polyvinyl alcohol (PVA) as the additives. The sensitive factors on the thermal conductivity of the prepared silica-alumina composite materials were the concentration of sodium silicate and molar ratio of ASB to silica. Results showed that when the concentration of sodium silicate was  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and the molar ratio was 0.2, the lowest thermal conductivity of  $0.044 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  measured at room temperature was obtained. For the prepared silica-PVA composite, the key factor on the thermal conductivity was the mass fraction of PVA. When 50.8 wt% PVA was used, the lowest thermal conductivity of  $0.034 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  measured at room temperature was obtained.

A novel polymeric ionic liquid (PIL; quaternary phosphonium salt) as the organic thermal insulation material was proposed and synthesized. Results showed that when the hexafluorophosphate ion was used with the monomer concentration of  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  under polymerization of 1h at  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , The PIL had a low thermal conductivity of  $0.092 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  measured at  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  and a high glass-transition temperature of  $210.1^\circ\text{C}$  and a high melting point of  $421.6^\circ\text{C}$ . Moreover, after appropriate foaming, the thermal conductivity could be reduced to  $0.034 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**Key words:** composite silica; polymeric ionic liquid; thermal insulation; conductivity

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目录

<b>第一章 文献综述 .....</b>	<b>1</b>
1.1 保温隔热材料简介 .....	1
1.2 气凝胶保温材料简介 .....	5
1.3 离子液体以及聚离子液体简介 .....	10
1.3.1 离子液体.....	10
1.3.2 离子液体的阻燃性.....	11
1.3.3 聚离子液体.....	11
1.3.4 聚离子液体的电导率与热导率.....	12
1.3.5 聚离子液体的耐热性能.....	14
1.4 本文立意及研究内容 .....	15
<b>第二章 复合二氧化硅隔热保温材料.....</b>	<b>17</b>
2.1 前言 .....	17
2.2 实验部分 .....	18
2.2.1 实验药品.....	18
2.2.2 实验仪器及设备.....	18
2.2.3 实验装置及流程.....	19
2.2.4 分析方法.....	22
2.3 实验结果与讨论 .....	23
2.3.1 硅铝复合隔热保温材料.....	23
2.3.1.1 硅铝复合隔热保温材料物性表征.....	23
2.3.1.2 不同二氧化硅水凝胶对产品性能的影响.....	24
2.3.1.3 仲丁醇铝加入量对复合材料性能的影响.....	27
2.3.2 聚合物增强二氧化硅.....	29
2.3.2.1 聚合物加入量的影响.....	31
2.3.2.2 蒸发温度的影响.....	32
2.4 本章小结 .....	33

<b>第三章 聚离子液体保温隔热材料</b> .....	<b>35</b>
<b>3.1 前言</b> .....	<b>35</b>
<b>3.2 实验部分</b> .....	<b>36</b>
3.2.1 实验药品.....	36
3.2.2 实验仪器及装置.....	36
3.2.3 实验装置及流程.....	37
3.2.4 分析方法.....	38
<b>3.3 实验结果与讨论</b> .....	<b>39</b>
3.3.1 聚离子液体阴阳离子种类的影响.....	39
3.3.2 聚离子液体聚合条件的影响.....	40
3.3.3 聚离子液体密度的影响.....	43
3.3.4 傅里叶变换红外光谱分析.....	44
3.3.5 核磁共振氢谱分析.....	45
3.3.6 阻燃性能分析.....	46
<b>3.4 本章小结</b> .....	<b>46</b>
<b>第四章 结论与建议</b> .....	<b>48</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>50</b>
<b>攻读硕士学位期间发表的学术成果</b> .....	<b>61</b>
<b>致谢</b> .....	<b>62</b>



## Content

<b>Chapter 1 Literature Review .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction of Thermal Insulation .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Silica Aerogel Insulating Materials .....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Ionic Liquid and Polymeric Ionic Liquids.....</b>	<b>10</b>
1.3.1 Ionic liquid .....	10
1.3.2 Flame-resistant of ionic liquid .....	11
1.3.3 polymeric ionic liquids .....	11
1.3.4 Conductivity of polymeric ionic liquids .....	12
1.3.5 Heat-resistant of polymeric ionic liquids.....	14
<b>1.4 Purposes and Research Contents of This Work .....</b>	<b>15</b>
<b>Chapter 2 Preparation of Silica Composite Thermal Insulation .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Preface.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Experimental .....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Experimental reagents.....	18
2.2.2 Experimental facilities .....	18
2.2.3 Experimental apparatus and procedures .....	19
2.2.4 Characterization of materials .....	22
<b>2.3 Results and Discussion.....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Silica-alumina Composite Materials.....	23
2.3.1.1 Characterization .....	23
2.3.1.2 Influence of different silica aquogels .....	24
2.3.1.3 Influence of different molar ratios .....	27
2.3.2 Polymer Composite Silica.....	29
2.3.2.1 Influence of the mass fraction of polymer .....	31
2.3.2.2 Influence of the temperature .....	32
<b>2.4 Conclusions.....</b>	<b>33</b>

---

<b>Chapter 3 Polymeric Ionic Liquids Thermal Insulating Materials ...</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Preface.....</b>	<b>35</b>
<b>3.2 Experimental .....</b>	<b>36</b>
3.2.1 Experimental reagents.....	36
3.2.2 Experimental facilities .....	36
3.2.3 Experimental apparatus and procedures .....	37
3.2.4 Characterization of materials .....	38
<b>3.3 Results and Discussion.....</b>	<b>39</b>
3.3.1 Influence of different anions and cations.....	39
3.3.2 Influence of polymerization conditions .....	40
3.3.3 Influence of density.....	43
3.3.4 FT-IR.....	44
3.3.5 <sup>1</sup> H NMR .....	45
3.3.6 Flame resistance.....	46
<b>3.4 Conclusions.....</b>	<b>46</b>
<b>Chapter 5 Conclusions and Suggestions.....</b>	<b>48</b>
<b>References.....</b>	<b>50</b>
<b>List of Publications.....</b>	<b>61</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>62</b>

## 第一章 文献综述

### 1.1 保温隔热材料简介

自从开始懂得用天然土石、草木等建造房屋以达到保温隔热的目的开始，人类使用绝热材料的历史迄今已经有几千年了。现代意义上的绝热材料，是从 18 世纪 60 年代开始的工业革命之后，随着以手工业劳动为基础的工场手工业转入机器大工业生产而逐步发展起来的。20 世纪 70 年代，由于爆发了世界性的能源危机，使世界各国更加重视节能，从而促进了绝热材料的迅速发展。人们不断地研制、开发各种新型的绝热材料，以提高能源的使用效率，降低热量散失。如今，高效节能型绝热材料已成为发展的主流，是最具有效率的节能方式<sup>[1]</sup>。

绝热材料是保温隔热材料的总称。一般导热系数小于  $0.174 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>[2]</sup> 的材料被称为绝热材料。绝热材料广泛地应用于建筑、冶金、化工、电力、轻工、纺织和交通运输等各种行业。它是各种建筑物、锅炉、热交换器、储罐、蒸馏塔、工业窑炉、车船、空调等的保温多功能材料。研发绝热材料的目标是将总热导率  $\lambda_{\text{tot}}$  尽可能降低。而总热导率  $\lambda_{\text{tot}}$  原则上是由式 (1) 中各种热导率共同贡献决定的<sup>[3]</sup>：

$$\lambda_{\text{tot}} = \lambda_{\text{solid}} + \lambda_{\text{gas}} + \lambda_{\text{rad}} + \lambda_{\text{conv}} + \lambda_{\text{coupling}} \quad (1-1)$$

其中， $\lambda_{\text{tot}}$  为总热导率， $\lambda_{\text{solid}}$  为固相热导率， $\lambda_{\text{gas}}$  为气体热导率， $\lambda_{\text{rad}}$  为辐射热导率， $\lambda_{\text{conv}}$  为热对流热导率， $\lambda_{\text{coupling}}$  为气固耦合热导率。为了达到总热导率最低，应该尽可能的降低每一种热导率。计算式中  $\lambda_{\text{coupling}}$  在实际应用中如果只有气固两项耦合的话可以直接归入气体热导率项中。固相热导率  $\lambda_{\text{solid}}$  是与原子间晶格振动有关，即热量通过原子间的化学键传递<sup>[4]</sup>；气体热导率  $\lambda_{\text{gas}}$  表示的是气体分子间互相碰撞将热量从一个分子转移到另一个的传递过程；红外等以辐射形式传递的热量以辐射热导率  $\lambda_{\text{rad}}$  描述；空气或水汽等热质传递的热量为热对流热导率  $\lambda_{\text{conv}}$ 。各种热导率均与环境温度有很大关系，各种隔热保温材料会有各自不同

的方法使得热导率尽可能低。绝热材料需要满足一系列对于热导率和其他属性的要求。这些要求限制了绝热材料的原材料选择。

以材料种类划分,隔热保温材料可分为无机隔热保温材料和有机隔热保温材料<sup>[5,6]</sup>。其中无机保温绝热材料的产量占保温材料的绝大多数,应用历史也最长。这主要是由于无机隔热保温材料的资源丰富,生产工艺简单,而且均为难燃材料或不燃材料,更适应建筑的防火要求。

我国目前在建筑和工业中使用的无机隔热保温材料主要有:(1)硬质微孔结构的膨胀珍珠岩及其制品、膨胀蛭石及其制品和泡沫玻璃等。(2)软质微孔结构的泡沫石棉和泡沫岩(矿)棉。(3)纤维结构的岩(矿)棉制品和玻璃棉制品。其中岩(矿)棉制品和玻璃棉应用最为广泛普遍,主要是做成隔热垫和隔热毯,以及作为其他隔热材料的填充。玻璃棉是硼硅酸玻璃在 1400 °C 通过旋转喷嘴制成纤维状,岩棉将岩石(如辉绿岩)在 1500 °C 加热后甩出纤维。一般应用上会在岩(矿)棉和玻璃棉中添加酚醛树脂纤维以提高机械性能。典型的岩(矿)棉导热系数在  $0.03-0.04 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,且受到环境因素的影响较大,随着温度、含水率和密度变化。有例子指出<sup>[3]</sup>当水分含量从 0 vol% 增加到 10 vol% 时,矿棉的热导率从  $0.037 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  增加到  $0.055 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

在建筑和工业中应用的有机保温绝热材料有聚氨酯泡沫塑料、聚苯乙烯泡沫塑料、聚氯乙烯泡沫塑料、脲醛泡沫塑料和酚醛泡沫塑料等,而其中尤以聚氨酯泡沫塑料和聚苯乙烯泡沫塑料应用的数量最大,而其他种类的泡沫塑料则用量很少。

有机类保温绝热材料的主要特点是:轻质(密度一般为  $10-70 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )、保温隔热性能好,兼具吸音、减震和耐水等优良性能。应用方式也灵活多样,既能以制品的方式应用,亦可以现场发泡的形式应用,但大多以卷材、板材的形式应用。

发泡聚苯乙烯(EPS)是实际中常用的隔热保温材料之一。发泡聚苯乙烯是将膨胀剂如戊烷包裹于聚苯乙烯微球中,水蒸气加热制成。加热使得聚苯乙烯微球膨胀并相互粘结制成泡沫形状。发泡聚苯乙烯是开放性孔结构,热导率在  $0.03-0.04 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  之间。在融化的聚苯乙烯通入发泡气体如氢氟烃、二氧化碳或环己烷,通过喷嘴喷出后形成挤塑聚苯乙烯。挤塑聚苯乙烯孔结构是封闭的,

其热导率在  $0.03-0.04 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  范围内。

聚氨酯是由异氰酸酯和多元醇反应聚合得到，将聚氨酯发泡制成聚氨酯隔热泡沫板。聚氨酯泡沫孔隙中填充氢氟烃、二氧化碳或者环己烷，热导率能低至  $0.02-0.03 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。聚氨酯受到环境影响较大，当水分含量从 0 vol% 增加到 10 vol% 时，矿棉的热导率从  $0.025 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  增加到  $0.046 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>[7]</sup>。但是聚氨酯热稳定性差，易于燃烧，在燃烧时将产生有剧毒的氢氰酸和异氰酸酯，对人体健康危害极大。

有机保温材料作为建筑物常用保温材料，应用极为广泛。但作为高分子材料，有机保温材料有一个致命的缺陷，即在高温下易分解、燃烧。它们的氧指数大多都小于 21%，只要遇到火源，大多数高分子材料都会在空气中被点燃<sup>[8]</sup>，继而燃烧，其熔融滴落物还可以引燃其他可燃物。另外，高分子材料燃烧时受热分解所放出的烟气对人们的生命安全更是造成巨大的威胁与伤害。因此目前国内外对于保温隔热材料应用于建筑材料领域制定了相应的阻燃标准<sup>[9]</sup>。

建筑材料及制品的燃烧性能等级主要分为 A、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub> 四个等级，名称分别为不燃材料、难燃材料、可燃材料和易燃材料。对于建筑用保温材料，一般适用标准中“平板状建筑材料”燃烧性能等级判据，并且同时需要满足以下要求：B<sub>1</sub> 级氧指数值  $\text{OI} \geq 30\%$ ；B<sub>2</sub> 级氧指数数值  $\text{OI} \geq 26\%$ 。等级与分级判据见表 1-1：

表 1-1 平板状建筑材料及制品的燃烧性能等级和分级判据

Table 1-1 The criterion of combustion performance for building materials

燃烧性能等级		实验方法	分级判据
A	A1	GB/T 5464 且	炉内温升 $\Delta T \leq 30^\circ\text{C}$
			质量损失率 $\Delta m \leq 50\%$
	GB/T 14402	持续燃烧时间 $t_f = 0$	
			总热值 $\text{PCS} \leq 2.0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
			总热值 $\text{PCS} \leq 1.4 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$
	A2	GB/T 5464	炉内温升 $\Delta T \leq 50^\circ\text{C}$
			质量损失率 $\Delta m \leq 50\%$
			持续燃烧时间 $t_f \leq 20 \text{ s}$

		GB/T 14402	总热值 $PCS \leq 3.0 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 总热值 $PCS \leq 4.0 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$
		且 GB/T 20284	燃烧增长速率指数 $FIGRA_{0.2 \text{ MJ}} \leq 120 \text{ W} \cdot \text{s}^{-1}$ 火焰横向蔓延未到达试样长翼边缘 600 s 的总放热量 $THR_{600 \text{ s}} \leq 7.5 \text{ MJ}$
B <sub>1</sub>	B	GB/T 20284 且	燃烧增长速率指数 $FIGRA_{0.2 \text{ MJ}} \leq 120 \text{ W} \cdot \text{s}^{-1}$ 火焰横向蔓延未到达试样长翼边缘 600 s 的总放热量 $THR_{600 \text{ s}} \leq 7.5 \text{ MJ}$
		GB/T 8626 点火时间 30 s	60 s 内焰尖高度 $F_s \leq 150 \text{ mm}$ 60 s 内无燃烧滴落物引燃滤纸现象
	C	GB/T 20284 且	燃烧增长速率指数 $FIGRA_{0.2 \text{ MJ}} \leq 250 \text{ W} \cdot \text{s}^{-1}$ 火焰横向蔓延未到达试样长翼边缘 600 s 的总放热量 $THR_{600 \text{ s}} \leq 15 \text{ MJ}$
		GB/T 8626 点火时间 30 s	60 s 内焰尖高度 $F_s \leq 150 \text{ mm}$ 60 s 内无燃烧滴落物引燃滤纸现象
B <sub>2</sub>	D	GB/T 20284 且	燃烧增长速率指数 $FIGRA_{0.2 \text{ MJ}} \leq 750 \text{ W} \cdot \text{s}^{-1}$
		GB/T 8626 点火时间 30 s	60 s 内焰尖高度 $F_s \leq 150 \text{ mm}$ 60 s 内无燃烧滴落物引燃滤纸现象
	E	GB/T 8626 点火时间 15 s	20 s 内焰尖高度 $F_s \leq 150 \text{ mm}$ 20 s 内无燃烧滴落物引燃滤纸现象
B <sub>3</sub>	F		无性能要求

根据国家标准可以看出，隔热保温材料应具备难燃烧、低发烟、不产生有害物质等性能。因而为了使有机保温材料满足国家标准，添加阻燃剂成为隔热保温材料制备过程中的采用的必要工艺。

阻燃剂主要分为含卤阻燃剂、含磷阻燃剂、无机阻燃剂、纳米阻燃剂和本质阻燃剂等五类<sup>[10]</sup>。其中含卤阻燃剂在材料燃烧时会产生卤化氢等气体，与有机保温材料燃烧时产生的自由基结合，并覆盖于材料表面阻隔可燃气体和氧气，起

到阻燃作用。而含磷阻燃剂的主要影响发生在凝聚相中的反应，在燃烧时生成磷酸、偏磷酸、聚偏磷酸等，能使得有机材料表面形成炭膜。炭膜的氧指数为 65%，能阻止材料降解产生的可燃气体进一步燃烧并阻止氧气进入<sup>[11-14]</sup>。无机阻燃剂中使用最广泛的是氢氧化铝和含硼化合物，以物理方式来影响燃烧过程：在材料燃烧过程中，形成玻璃状保护层，能够隔绝氧气并中断热返回<sup>[15]</sup>。纳米阻燃剂多为制备有机聚合物的纳米复合材料，如聚合物/蒙脱土纳米复合材料、纳米碳管阻燃聚合物等，主要机理为在燃烧过程中可形成多层炭层，提高氧指数，阻隔燃烧<sup>[16]</sup>。聚合物的主链或支链上通过共聚、接枝、卤化等方式引入阻燃元素或基团（如芳环、芳杂环等<sup>[17]</sup>），称作本质阻燃聚合物，也是保温材料阻燃处理的一种。

## 1.2 气凝胶保温材料简介

气凝胶是迄今为止最先进且应用前景最好、热导率最低的保温隔热材料之一<sup>[18-21]</sup>。在添加了石墨遮蔽辐射传热后，气凝胶热导率在 50 mbar 压力下最低达到  $0.004 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。而已经商业化的气凝胶中，在常压下热导率可以低至  $0.013\text{-}0.014 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>[22]</sup>。虽然气凝胶绝热性能优异，然而气凝胶的生产成本很高，且材料本身抗压强度高但抗拉强度低，材料结构非常脆弱，于是在商业化中会加入纤维材料以提升拉伸强度<sup>[23-25]</sup>。

自二十世纪三十年代早期 Kistler<sup>[26]</sup>发现了气凝胶以来，气凝胶作为一种具有重要战略意义的高性能保温隔热新型材料，拥有极其广阔的市场。在 14 年至 15 年间，气凝胶材料的市场总额从 1.87 亿美元增长到 2.14 亿美元，增长 23.4%，并估计在 2020 年市场总额将会达到 6.12 亿美元<sup>[27]</sup>，降低生产成本和开发新型气凝胶是当今气凝胶生产开发的重要目标和任务。

在气凝胶中，最为重要的就是二氧化硅类气凝胶。这种气凝胶的合成通常使用溶胶-凝胶法，分为三个步骤：<sup>[28]</sup>通过用溶胶-凝胶法制备得到湿凝胶；在母液中静置老化，使得凝胶骨架结构更稳定，防止凝胶干燥收缩；由超临界干燥等方法得到气凝胶。通过这种方法得到的气凝胶具有大比表面积、高孔隙率、低密度

和低折射率等特点<sup>[29-31]</sup>。

溶胶-凝胶的过程是将纳米颗粒分散在溶剂中相互连接形成三维网络并扩展到整个溶剂体系中。这个过程在 Brinker 和 Scherer 的书中详细描述过<sup>[32]</sup>。气凝胶本质上是由固体作为骨架将溶剂包裹于其中，二氧化硅气凝胶纳米粒子直接在液体中生长。大多数二氧化硅气凝胶制备过程中使用有机硅醇作为原料，如正硅酸四甲酯  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (TMOS)、正硅酸四乙酯  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS) 和聚乙氧基二甲硅醚  $\text{SiO}_n(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-2n}$  (PEDS- $P_x$ ) 等，其中聚乙氧基二甲硅醚可以由正硅酸四乙酯在酸性条件下水解得到：



用 TMOS 和 PEDS 得到的二氧化硅气凝胶热导率更低<sup>[33]</sup>，而以 TEOS 为原料的二氧化硅气凝胶则透明性更好<sup>[34]</sup>，如果溶剂太多则会得到低孔隙率的凝胶。

溶胶-凝胶法第一步即硅醇的水解。水解过程主要为酸或碱的一步催化水解，以及酸碱两步催化水解<sup>[35]</sup>。溶胶变成凝胶的过程是固体纳米粒子分散在溶剂中相互连接形成骨架网络，这过程就要求粒子能够在溶剂里相互碰撞并成键。纳米粒子表面都有活性基团，在碰撞后可以通过成键或者静电作用相互连接，有时也需要添加剂来促成成键形成骨架。一般而言，用酸催化水解和缩合形成的溶胶的支链较少，容易在其中形成微孔结构<sup>[36]</sup>，凝胶时间较长。与此相反，用碱（主要为氨类）作催化剂，形成的溶胶颗粒更加均匀，孔隙更大，这更适合制备保温隔热材料<sup>[37]</sup>。

由于有机硅醇价格昂贵，有研究者以水玻璃作为原料生产二氧化硅气凝胶<sup>[38, 39]</sup>。使用水玻璃生产时则采用酸水解法，主要使用盐酸或硫酸<sup>[40, 41]</sup>，但本实验室以加压二氧化碳为酸催化剂，将气体通入硅酸钠水溶液中，生产得到高孔高比表面高透明的二氧化硅水凝胶，干燥后得到性能优异成本低廉的气凝胶<sup>[39]</sup>。

在溶胶-凝胶过程中，凝胶的老化条件对于整个结构和性能有很大的影响。凝胶在制备过程中，会有未反应的单体，因而老化过程中调控老化环境的 pH 值、浓度和水含量能够增强二氧化硅骨架强度<sup>[42-44]</sup>。在老化过程中，两种机理可能会影响到凝胶的结构：骨架结合部位的传质和小分子的融合过程。常见的老化过程都会涉及到乙醇-硅氧烷混合物<sup>[43]</sup>，作为新的单体结合于 Si-O 骨架上，从而增强



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库