中国科学: 化学 2019 年 第 49 卷 第 2 期: 266 ~ 275
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

气凝胶的阻燃改性研究进展

徐利锋[1], 李琳珊[1], 陈雅君[1,2*]

1. 北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048
2. 塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室, 北京 100048
*通讯作者, E-mail: chenyajun@th.btbu.edu.cn

收稿日期: 2018-07-20; 接受日期: 2018-09-20; 网络版发表日期: 2018-12-06
北京市属高校青年拔尖人才培育计划(编号: CIT&TCD201704040)和2018年研究生科研能力提升计划资助项目

摘要 气凝胶由于其密度极低、孔隙率极高、导热系数极低等特点而在保温、隔热、吸附、催化等领域得到快速发展. 近年来, 研究者开始研究气凝胶的阻燃性能. 本文综述了近年来国内外硅系气凝胶、高分子气凝胶以及碳系气凝胶的阻燃改性的研究进展, 包括这三类气凝胶各自的特点、用作阻燃材料时相关的阻燃改性技术以及其对材料阻燃性能的影响. 最后指出了气凝胶在阻燃领域应用的不足、需要解决的关键问题以及发展前景.

关键词 硅系气凝胶, 高分子气凝胶, 碳系气凝胶, 阻燃

1 引言

以气体取代湿凝胶中的液体, 同时凝胶的网络结构基本保持不变, 这样所得的固体泡沫材料称为气凝胶. 气凝胶一般具有低导热系数、极低密度、高孔隙率、纳米级孔径且气孔分布均匀等特点[1]. 气凝胶的制备主要由溶胶凝胶过程和超临界或冷冻干燥处理过程构成, 但由于此工艺过程较为复杂、条件苛刻且生产成本高, 导致目前气凝胶还处于实验室制备阶段. 目前, 气凝胶的研究主要集中在保温隔热、吸附、催化等方面, 涉及气凝胶阻燃的研究比较少.

近年来, 有不少研究者开始关注气凝胶产品的阻燃性能, 已有的关于阻燃气凝胶的研究根据其孔壁的组成成分可以分为硅系气凝胶、高分子气凝胶和碳系气凝胶. 不同种类的气凝胶具有不同的特性. 硅系气凝胶[2,3]发现得最早且研究最多, 它能够有效地透过太阳光, 同时阻止环境温度的红外热辐射, 由于其本身是无机材料, 因此阻燃效果好, 但是硅系气凝胶脆, 力学性能有待提高; 高分子气凝胶[4,5]具有优良的力学性能、收缩小易于制备且种类多, 可作为碳系气凝胶的前驱体, 但其阻燃性能较差; 碳系气凝胶[6,7]是唯一具有导电性的气凝胶, 可以用于制备超级电容器, 另外还具有高弹性、较好的生物相容性, 被缩小80%体积后仍能恢复原状, 能快速吸收自身质量的250倍左右有机物等特性, 一般通过热固性有机气凝胶碳化来制备.

本文对以上3种不同种类的气凝胶的阻燃研究进展进行了梳理和总结, 并对该领域的未来发展方向做出展望.

2 硅系气凝胶

硅系气凝胶主要指二氧化硅气凝胶(SA), 它最初

引用格式: Xu L, Li L, Chen Y. Research of aerogel in flame retardant field. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 266–275, doi: 10.1360/N032018-00165

© 2018 《中国科学》杂志社

由Kistler SS研制[8], 具有高比表面积(500~1200 m^2/g)、高孔隙率(80%~99.8%)、低密度(~0.003~0.5 g/cm^3)、低导热率(0.005~0.1 W/(m K)、超低介电常数(k=1.0~2.0)、低折射率(~1.05)等优异的性能, 这些优异的性能使得二氧化硅气凝胶在隔热保温、吸音等方面有所应用, 但由于非常脆、力学性能较差(弯曲强度只有0.018 MPa)、吸湿性较强等缺点, 严重限制其作为电池绝缘保护层, 航天航空保温层等的应用[9,10], 另外由于其只含有Si、O元素且大部分结构为Si–O–Si的空间网络结构, 使得二氧化硅气凝胶具有较好的阻燃性能, 研究者为了进一步提高二氧化硅气凝胶的阻燃性能, 分别用环境压力干燥(apd)和超临界干燥(sd)两种处理方式制备了具有疏水性能的二氧化硅气凝胶[11], 发现超临界干燥的二氧化硅气凝胶(SA-sd)更不易燃烧, 锥形量热实验显示SA-sd在15 kW/m^2的热流作用下, 热释放速率峰值(pk-HRR)只有22.97 kW/m^2, 与环境压力干燥制备的二氧化硅气凝胶(SA-apd)相比降低了36.4%, 总热释放量(THR)也只有1.02 MJ/m^2.

将硅气凝胶与纤维复合可改善硅气凝胶的力学性能, 同时保持其良好的阻燃性能. Maleki等[12]在制备二氧化硅气凝胶时加入蚕丝蛋白, 制备的复合气凝胶的压缩强度可达到7.45 MPa, 弹性模量可达到38.46 MPa, 并且适用于3D打印, 蚕丝蛋白与硅比例为15:100的复合气凝胶在垂直燃烧测试过程中没有火焰的自蔓延现象, 形状和尺寸在燃烧前后也没有变化, 而纯蚕丝蛋白气凝胶在燃烧时会出现收缩.

将SA作为添加型阻燃剂加入到聚合物基体中提高材料的阻燃性能也是一个重要的研究方向. Motahari等[13]利用聚丙烯(PP)与SA熔融共混制备复合气凝胶(PPSA), 虽然通过扫描电子显微镜发现由于共混时产生的压力使得SA的颗粒直径减小, 密度增加, 孔隙率下降, 但随着SA浓度的增加, 极限氧指数随之提高(表1), 锥形量热测试结果显示加10% SA后, PPSA的热释放速率峰值(pk-HRR)从1242 kW/m^2下降到892 kW/m^2, 通过熔融指数的提高和锥形量热实验燃烧后残炭的数码照片发现燃烧过程中表现出较好的物理交联效应和成炭阻隔效应. Zhao等[14]利用颗粒状二氧化硅气凝胶与两种配方(不同多元醇)通过手工发泡的方式制备硬质泡沫材料(PIR), 结果表明加入质量分数为8%的颗粒状二氧化硅气凝胶的由含聚乙二醇(PEG 600)配方制备的PIR材料的氧指数从29.4%提高到34.6%, 并且导热率从0.0346 W/(m K)降到0.0233 W/(mK), 当添加量为6%时, 硬质泡沫材料的压缩强度提高了136% (从0.23提高到0.55 MPa).

SA不仅可以通过添加的方式引入到聚合物中, 还可以通过原位接枝的方式引入. Chiang等[15]先将硅烷偶联剂接枝到酚醛分子链上, 然后采用溶胶凝胶法制备线型酚醛/SA有机无机杂化纳米复合材料, 并通过核磁共振硅谱验证了硅氧硅网络结构的存在, 这种方式能够使SA以100 nm大小均匀地分散在聚合物中, 同时保持了材料本身的透明性. 该纳米复合材料的极限氧指数从33%提高到37%, UL94垂直燃烧测试从V-1级提升到V-0级, 挠曲强度和弯曲模量分别提升了50.7% (41.90 MPa)和93.8% (37.98×10^2 MPa).

综上所述, 硅系气凝胶导热系数极低, 自身具有很好的阻燃性能, 可直接作为无机阻燃材料使用. 但是直接使用时存在力学性能差、脆性高的问题. 解决硅系气凝胶自身脆性问题的方法有引入柔性链段和添加纳米纤维等[9,16]. 目前, 也常将硅系气凝胶作为添加型或反应型阻燃剂加入到高分子材料中, 以获得阻燃性能和力学性能均优异的气凝胶复合材料. 同时, 由于硅系气凝胶密度极低, 所制得的硅系气凝胶复合材料具有较低的密度和质量.

3　高分子气凝胶

自20世纪80年代末Pekala制备间苯二酚-甲醛高分子气凝胶以来[17,18], 研究者又陆续制备出很多种高分子气凝胶. 与上述的硅系气凝胶相比, 高分子气凝胶通常表现出更好的力学性能以及结构多样性, 进一步碳化以后可以得到碳系气凝胶. 高分子材料以C、H元

表 1　不同二氧化硅气凝胶添加量聚丙烯复合材料的极限氧指数值[13]

Table 1　The LOI values of polypropylene composites with different contents of silica aerogels [13]

样品	PP	PPSA5	PPSA10	PPSA15	PPSA20
极限氧指数(%)	17.5	23.6	25.1	25.9	26.2

素为主, 因此高分子气凝胶极易燃烧. 因此, 阻燃的高分子气凝胶研究逐渐引起研究者的关注. 近年来, 对聚乙烯醇(PVA)气凝胶、纤维素气凝胶、果胶气凝胶以及聚酰亚胺气凝胶4类高分子气凝胶进行阻燃改性的研究较多. 从本质上讲, 高分子气凝胶主要通过引入其他具有阻燃效果的组分来达到阻燃效果.

3.1 PVA气凝胶

PVA气凝胶[19]具有一般气凝胶所具有的特性, 如高孔隙率、极低密度等. PVA气凝胶还具有无毒、成本低、亲水、易溶于水、便于制备等特点. 目前, 已有用PVA气凝胶收集二氧化碳的应用[20]. 此外, PVA气凝胶的力学性能优于二氧化硅气凝胶, 其导热率为0.028 W/(m K), 低于二氧化硅气凝胶, 有望用于隔热保温领域. 但是, PVA气凝胶极限氧指数只有19.5%, UL94垂直燃烧测试无级别, 属于高度易燃的材料, 用在隔热保温领域时需要进行阻燃改性.

最常用的阻燃改性PVA气凝胶的方法是加入蒙脱土(MMT). Chen等[21]在没有化学添加剂的情况下利用30 kGy剂量γ射线使1%聚乙烯醇(PVA)与9%钠基蒙脱土(Na-MMT)形成水凝胶前驱体, 经过冷冻干燥后形成PVA复合气凝胶, 在不可燃、导热率低的蒙脱土材料和迷宫一样的气凝胶结构作用下, PVA复合气凝胶在锥形量热测试中没有大范围的燃烧, 热释放速率峰值仅为10.7 kW/m^2. 同时, Chen等在实验中发现需要加入大量蒙脱土才能达到最优异的阻燃效果, 提高MMT含量的同时就会使PVA气凝胶力学性能下降(比弹性模量从102.92降到59.25 MPa cm^3/g). Shang等[22]发现对5% PVA/5% MMT复合气凝胶(P5M5) 200℃热处理消除PVA的部分羟基, 能将其极限氧指数从24% (未热处理)提高到27.8%, 同时, pk-HRR和THR也比处理前分别下降了32.4%和48.8%, 说明热处理过程能够提高PVA复合气凝胶的阻燃性能, 同时密度减少了12.7%, 但是由于PVA与MMT之间氢键作用的减弱, 抗压强度下降了24.4%.

蒙脱土虽然是一种常用的纳米阻燃剂, 但是它常用作阻燃协效剂, 单独使用并不能达到良好的阻燃效果. 因此, 需要引入部分其他阻燃剂来提高PVA/MMT气凝胶的阻燃性能.

Shang等[23]制备了5% PVA/3% MMT溶液, 冷冻后将其浸入到硼砂水溶液中, 使PVA的端羟基与硼砂溶液反应, 从而得到具有硼元素的水凝胶, 再通过冷冻干燥制备带有硼元素的PVA/MMT复合气凝胶(P5M3B), 另外还直接将5% PVA/3% MMT溶液冷冻干燥制备PVA/MMT复合气凝胶(P5M3)作为对比样品. 研究发现在燃烧过程中, P5M3B中的硼元素促进了PVA脱水和形成致密的碳层(图1), 使得火焰在燃烧早期就得到了抑制, 材料的THR和pk-HRR均有所下降(表2), 同时由于形成蜂窝状的孔隙结构, 使得P5M3B气凝胶的力学性能显著提高, 比弹性模量是P5M3的3.7倍. Wang等[24]利用哌嗪(PA)对聚磷酸铵(APP)进行改性, 并将改性后的APP (PA-APP)加入到PVA/MMT气凝胶中能够提高气凝胶的阻燃性能(图2). 同时, 气凝胶的抗压强度随着PA-APP添加量的增加而增加, 添加量为8%时从0.91提升到1.78 MPa, 且密度有所下降.

除MMT外, 还可用其他阻燃剂来阻燃PVA, Shang等[25]通过PVA软段与三聚氰胺甲醛树脂硬段交联制备聚乙烯醇气凝胶, 其THR和pk-HRR明显降低, 其中100 mL蒸馏水、5 g PVA、5 g三聚氰胺和10 g甲醛冷冻干燥24 h制备的聚乙烯醇气凝胶(P5M5-24h)的THR和pk-HRR分别下降到60.9 kW/m^{2}和12.8 MJ/m^2 (图3), 极限氧指数达到了36.5%, 并且能够通过垂直燃烧UL 94V-0级别测试. 在极高或极低的温度条件下, 都能保持其原始的阻燃性能, 这种方式制备的气凝胶具有较好的力学性能(压缩模量23.24 MPa, 比弹性模量187.4 m^2/s^2).

除了添加阻燃剂以外, 还有研究者通过原位掺杂阻燃剂方式阻燃PVA气凝胶, Guo等[4]制备了一种多功能羟基磷灰石(HAP)/PVA复合气凝胶, 由于HAP与PVA之间存在氢键作用, 复合气凝胶的比弹性模量达到58.7 (kN m)/kg. 另外, 其导热率达到0.0336~0.0387 W/(m K), 比纯PVA气凝胶(0.0408 W/(m K))有所降低. 锥形量热测试结果显示, 复合气凝胶的热释放速率峰值、总热释放量和CO产量分别比纯PVA气凝胶降低了79%、76%和45%. 在垂直燃烧实验中, 纯PVA气凝胶很容易被点燃, 而PVA/HAP复合气凝胶在燃烧10 s后一旦移除燃烧器, 火焰就熄灭了, 样品表面除了被烟熏黑以外, 仍保持原有形状, LOI可以达到21%~22%.

3.2 聚酰亚胺气凝胶

聚酰亚胺气凝胶孔隙率在45%~80%, 孔隙大小在

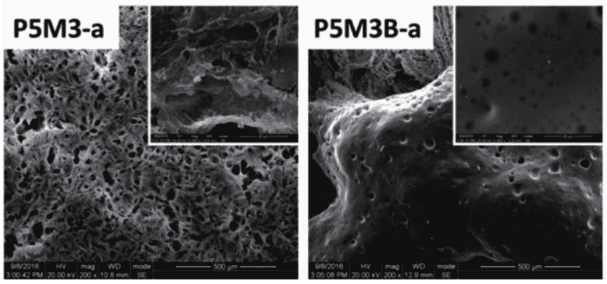

图 1　PVA/MMT气凝胶锥形量热仪测试后的残炭微观形貌[23]

Figure 1　Microstructures of the residuals for PVA/MMT aerogels after cone calorimeter test [23].

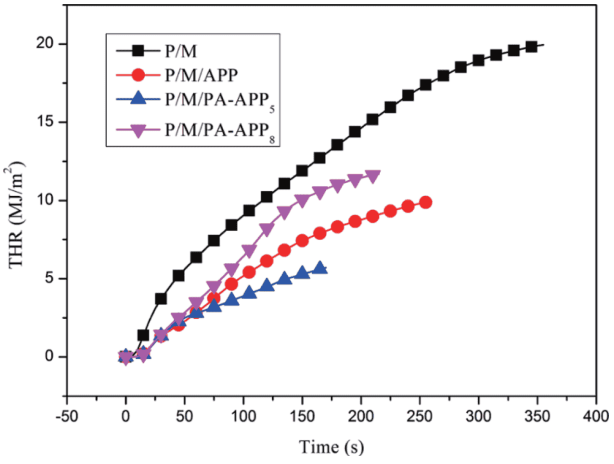

图 2　PVA/MMT气凝胶总热释放量曲线(P指代PVA, M指代MMT, APP下标代表PA-APP中PA的含量) [24] (网络版彩图)

Figure 2　Total heat release of PVA/MMT aerogels (P stands for PVA, M stands for MMT, subscript of APP stands for content of PA in PA-APP) [24] (color online).

4~100 nm, 导热率在0.031~0.063 W/(m K), 杨氏模量可达到288 MPa, 可以作为航天航空领域的轻质耐高温材料、无线电子领域的低介电常数材料等[26~28]. 聚酰亚胺分子链上带有大量的芳杂环, 因此聚酰亚胺气凝胶的热稳定性和阻燃性能均优于其他种类的高分子气凝胶. Zuo等[29]在聚酰亚胺(PI)气凝胶中添加氧化石墨烯和蒙脱土(MMT)后能够明显提高PI气凝胶的阻燃性能. 加入质量分数为5%的氧化石墨烯和质量分数为10%的蒙脱土制备的PI气凝胶(PI/G5/M10), 其极限氧指数能够达到55% (表3), 同时压缩模量和比弹性模量分别达到14.0 MPa和155.5 MPa-cm^3/g, 是一种具有高阻燃性能、高物理性能的材料. Liu等[30]制备出一种聚酰亚胺气凝胶包裹碳纳米纤维(CNT fiber)的核壳结构凝胶复合纤维(图4), 该聚酰亚胺气凝胶包裹后的碳纳米纤维的电导率可达到418 S/cm, 强度和刚度分别为11.6和68.1 MPa. 这个工作为制备轻质多功能碳纳米纤维提供了参考.

3.3　纤维素气凝胶

纤维素气凝胶是一种天然高分子材料, 相比上述的几类气凝胶, 它的突出特点是原材料易得、具有生物相容性、可生物降解性、可再生性和环保性. 纤维素气凝胶通过羟基之间反应生成空间网络结构, 比表面积可以控制在400~500 m^2/g, 导热率可低至0.029 W/(m K), 孔隙率在93.1%~99.5%, 压缩强度最高为515 kPa, 压缩模量可高达5310 kPa, 在临床血液净化(血透机)、消防服、飞机火箭隔热层等领域具有潜在应用价值. 另外, 纤维素是一种多聚糖, 可通过多种化学或物理处理方式来进行改性, 从而扩展其应用领域[31~36].

Yuan等[37]通过溶胶凝胶法和超临界二氧化碳干燥制备原位掺杂二氧化硅纳米颗粒的纤维素硅复合气凝胶, 纤维素硅复合气凝胶随着硅的含量增加透明度增加, 压缩性能提高, 硅含量为59.1%的复合气凝胶热释放速率峰值从361降到56 W/g, 总热释放量从11.2降到8.3 kJ/g, 该复合气凝胶通过原位形成的硅纳米颗粒抑制纤维素分解.

纤维素气凝胶可通过废物再利用的方式获得. Han等[38]利用废棉料在NaOH/尿素溶液中制备三维纳

表 2　PVA/MMT气凝胶的极限氧指数值以及垂直燃烧和锥形量热仪测试结果[23]

Table 2　The LOI values, the results of cone calorimeter test and vertical burning test for PVA/MMT aerogel [23]

样品	热释放速率峰值 (kW/m^2)	总热释放量 (MJ/m^2)	残炭量 (%)	极限氧指数 (%)	垂直燃烧UL-94
PVA	366.6	22.2	1.5	19.5	NR
P5M3	227.3	15.2	39.6	22.5	NR
P5M3B	146.5	11.3	42.2	27.6	V-0

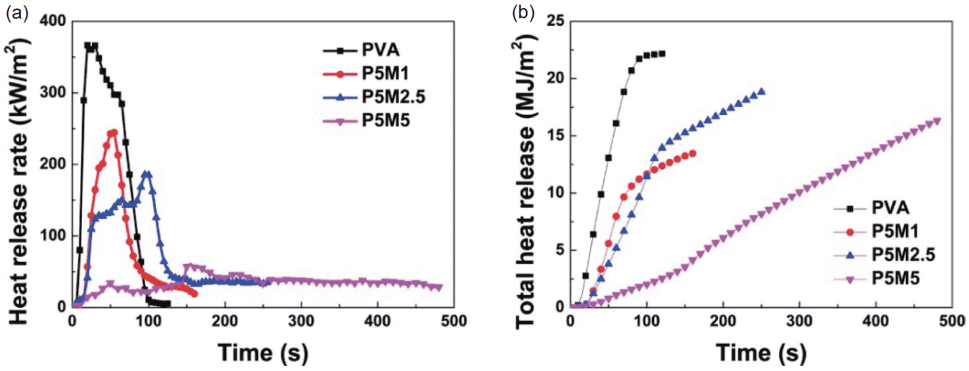

图 3 交联24 h后PVA/三聚氰胺甲醛树脂气凝胶的锥形量热测试结果. (a) HRR; (b) THR (P代表PVA, M代表MF, P5、M1、M2.5和M5分别代表5% PVA、1% MF、2.5% MF和5% MF)[25] (网络版彩图)

Figure 3 Cone calorimeter results of the PVA/melamine formaldehyde resin aerogels after 24 h cross-linking. (a) HRR; (b) THR (P stands for PVA, M stands for MF; P5, M1, M2.5 and M5 stand for 5% PVA, 1% MF, 2.5% MF and 5% MF, respectively) [25] (color online).

表 3 PI气凝胶的锥形量热实验数据[29]

Table 3 The cone calorimetry data of PI aerogels[29]

样品	极限氧指数 (%)	热释放速率峰值 (kW/m^2)	总热释放量 (MJ/m^2)	总烟释放量 (m^2/m^2)
PI	44.6±0.2	92.8	11.5	55.4
PI/G5	46.0±0.2	55.8	10.8	33.5
PI/M10	45.4±0.2	86.8	14.3	40.6
PI/G5/M10	55.0±0.2	52.5	10.7	18.4

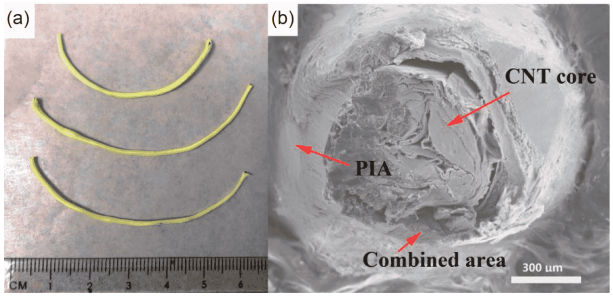

图 4 (a) CNT/PIA复合纤维; (b) CNT/PIA复合纤维横截面的扫描电子显微镜图像[30] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The CNT/PIA composite fibers. (b) A SEM image of the cross section of a CNT/PIA composite fiber [30] (color online).

米多孔纤维素气凝胶, 并将其作为纳米氢氧化镁颗粒非凝聚生长的支架/模板来原位掺杂纳米氢氧化镁颗粒, 形成了一种阻燃效率较高的纤维素气凝胶. 纤维素气凝胶分别在0、0.25、0.5、0.75和1 mol/L的氢氧化镁溶液中处理相同时间, 制得的气凝胶分别记为CA0、CA1、CA2、CA3和CA4, 结果表明燃烧10 s后, CA2、CA3和CA4的长度没有明显变化(图5(a, b)). 随着氢氧化镁含量的增加, 气凝胶的燃烧速度从5降低到0.8 mm/s (图5(c)). 说明该方法能有效地提高纤维素气凝胶的阻燃性能(图5). 同时, 氢氧化镁的引入使得纤维素气凝胶的导热率增大(CA4为0.081 W/(m K), CA0为0.056 W/(m K)), 比表面积有所下降(38.8变为37.6 cm^2/g). 但是, CA4 (467 kPa)的抗压强度比CA0 (141 kPa)提高了231.2%.

除了植物纤维素制备的纤维素气凝胶外, Zhou等[39]还制备出了原位掺杂聚苯胺的细菌纤维素(BC)气凝胶. 他们首先将细菌纤维素水凝胶浸泡在苯胺溶液中, 让苯胺单体能够均匀地吸附在纤维素的纳米纤维上, 然后通过掺杂剂/氧化剂混合溶液引发苯胺原位聚合, 在纳米纤维上生成聚苯胺, 最终通过冷冻干燥形成原位掺杂聚苯胺的细菌纤维素(BC)气凝胶. 研究发现磷酸基团和N–H键的存在使得BC气凝胶具有很好的阻燃性能(图6), 纯细菌纤维素气凝胶一旦燃烧就会燃烧殆尽(图6(a)), 而原位掺杂聚苯胺的细菌纤维素气凝胶(PANI@BC气凝胶)不易燃烧, 即使引燃了, 也能在1 s内自熄(图6(b)). 原位掺杂聚苯胺后, 气凝胶的比表面积从164.4降为124.0 m^2/g, 导电能力提高, 掺杂后的电导率为10.44 S/m.

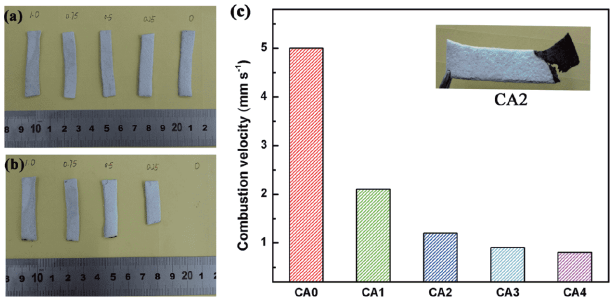

图 5　燃烧前(a)和燃烧10 s后(b)气凝胶的数码照片以及不同含量氢氧化镁燃烧速度的柱状图(c)[38] (网络版彩图)

Figure 5　Digital photos of aerogel before combustion (a) and after 10 s combustion (b) and the bar charts of combustion rates of different contents of magnesium hydroxide (c) [38] (color online).

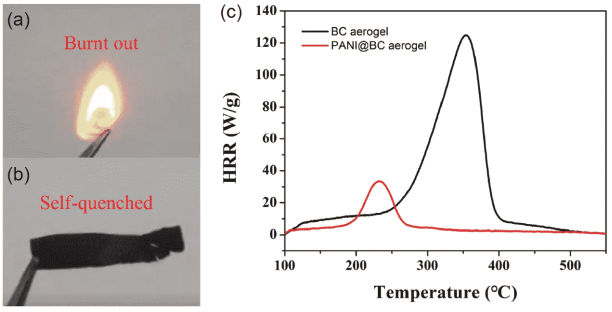

图 6　纯细胞纤维素气凝胶与PANI@BC气凝胶的燃烧现象(a, b)和HRR曲线 (c)[39] (网络版彩图)

Figure 6　(a, b) Combustion phenomena and (c) HRR curves of pure cellular cellulose aerogel and PANI@BC aerogel [39] (color online).

另外还有人通过层层自组装(LbL)方法对纤维素气凝胶进行阻燃改性, Köklükaya等[40]将阳离子壳聚糖(Ch)、阴离子聚乙烯基膦酸(PVPA)、阴离子蒙脱土(MMT)以层层沉积的方式对纤维素气凝胶进行表面改性, 将膨胀型阻燃体系中的碳源、酸源、气源组装在气凝胶材料表面, 开创了一种阻燃的新方式. 通过锥形量热实验发现未经处理的纤维素气凝胶的pk-HRR为149 kW/m^2, 经浓度为5 g/L溶液、5个层层自组装过程(5QL)得到的纤维素气凝胶的pk-HRR降到31 kW/m^2, 如图7所示, 说明LbL方法是一种有效提高气凝胶阻燃效果的方法.

3.4　果胶气凝胶

果胶是自然界中存在的一种常见的可生物降解的

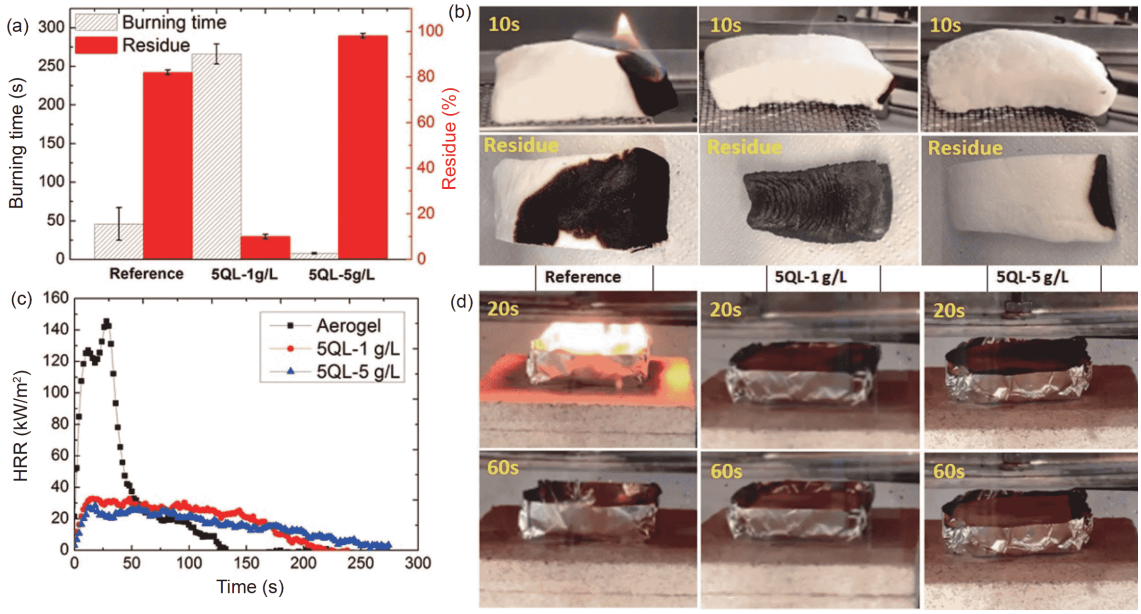

图 7　(a) 水平燃烧实验的燃烧时间和试验结束后的残炭量; (b) 不同气凝胶水平燃烧试验时拍摄的照片(去除甲烷气体后的第10秒火焰和测试结束时); (c) 未处理的气凝胶和处理的气凝胶的HRR曲线; (d) 在热通量为35 kW/m^{2}下, 未处理的气凝胶和处理的气凝胶在第20秒和第60秒时的照片[40] (网络版彩图)

Figure 7　(a) Burning time and the amount of carbon residue after horizontal burning test. (b) Images of different aerogels during horizontal burning test (the 10th second after the removal of methane gas flame and at the end of the test). (c) The HRR curves of untreated and treated aerogels. (d) The photos at the 20th second and the 60th second of untreated and treated aerogels (35 kw/m^2) [40] (color online).

高分子材料，其自身无法在水溶液或有机溶液中产生凝胶结构，但可以与其他高分子发生物理或化学作用产生凝胶结构，从而制得果胶气凝胶[41~43]. 制得的果胶气凝胶同样具有可生物降解、可再生等特性，其杨氏模量可达到18 MPa，导热率在0.016~0.22 W/(m K)，孔隙率大于90%，密度介于0.05~0.2 g/cm^3，可作为磁性靶向给药载体、可生物降解隔热层等. Zhao等[44]利用可再生的果胶(PC)与聚苯胺(PA)聚合、冷冻和超临界干燥成功得到生物基阻燃高分子气凝胶，该气凝胶中能够凝胶化主要由于PC与PA之间有氢键作用，其极限氧指数(LOI)达到28%，比聚氨酯泡沫高了27%，质量分数为2%的PA和4%的PC制备的气凝胶(PA2/PC4)的THR只有3.1 MJ/m^2，垂直燃烧实验现象如图8所示，同时具有103~205 m^2/g的高比表面积和4.7~9.2 MPa的抗压强度.

高分子气凝胶种类多、性能可控、原料易得，且克服了硅气凝胶易碎的缺点，但是普遍易燃，用于隔热保温、电子电器等领域时需要阻燃. 目前常用的阻燃改性方法有以下3种: (1) 添加阻燃剂，如MMT、氢氧化镁等; (2) 接枝具有阻燃性能的链段; (3) 采用本质阻燃的高分子制备气凝胶. 这些方法都可以提高高分子气凝胶的阻燃性能，但某些方法(如添加阻燃剂)会影响高分子气凝胶的力学性能、密度等. 相比较而言，构建可降解的本质阻燃高分子气凝胶是保持气凝胶本身优良性能和达到良好阻燃性能的有效途径，也是未来的发展方向.

4 碳系气凝胶

碳系气凝胶具有耐高温、耐磨、耐腐蚀、熔点高、硬度高、导电性良好等特点，且机械性能稳定，可作为吸附剂、隔热层等，还可以应用在超级电容器、燃料电池的电极等电子电器领域[45~49].

碳气凝胶可通过热解高分子气凝胶制备，碳系气凝胶的结构和性质受热解温度、热解氛围等因素的影响[50~53]. 高分子气凝胶在不同温度下碳化，会在一定程度上影响所制备的碳气凝胶的孔隙大小、密度等特性，从而影响碳气凝胶的力学性能、电导率等物理性能. Wu等[54]分别在700、1000、1300℃热解细菌纤维素气凝胶制备碳纳米管气凝胶，其中1300℃碳含量和炭化程度最高，孔隙率达到99.7%，电导率为20.6 S/m，在酒精灯下反复点燃不会燃烧且保持原有结构. Wan等[55]在1000℃氩气氛围下热解纤维素气凝胶制备碳气凝胶，孔隙直径范围为1~60 nm，由于孔隙不均匀导致碳气凝胶变脆，比表面积为113 m^2/g，经酒精灯反复点燃不会燃烧.

目前，对于碳系气凝胶的热稳定性研究的文献报道较多，而关于其阻燃性能研究较少. 这一方面是因为碳系气凝胶本身的阻燃性能非常好，另一方面是因为材料的热稳定性和阻燃性能息息相关，一般来说，较高的热稳定性会对应较好的阻燃性能. 碳系气凝胶本身由C元素组成，具有很高的热稳定性，尤其是在惰性及真空环境中耐温可达2000℃以上. 但是碳系气凝胶存在一个显著的缺点，那就是在高温碳化时孔隙容易出现较大收缩或出现热氧化作用，从而导致碳气凝胶结构容易破坏，机械性能下降. 因此，防止碳气凝胶材料热氧化是提高碳气凝胶热稳定性的关键[56~58].

其中一种防止热氧化的方式是制备复合碳气凝胶，如SiC气凝胶，这是因为SiC气凝胶的抗氧化性能优于碳气凝胶. 研究者通过在有机高分子气凝胶中引入

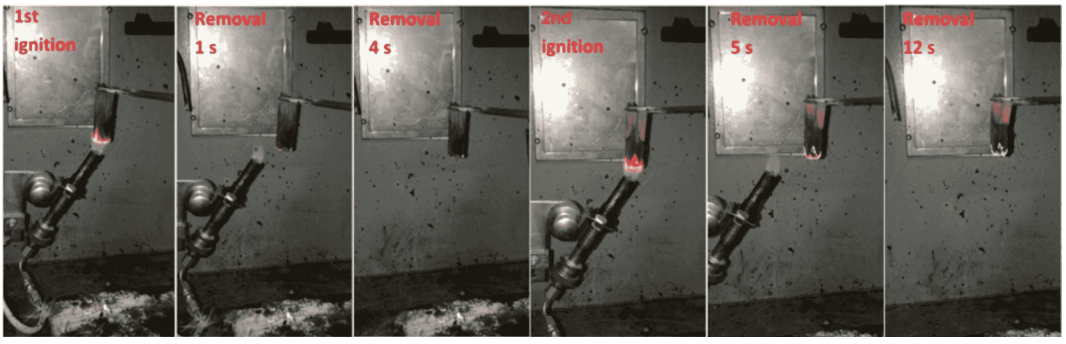

图 8 垂直燃烧实验结果照片[44] (网络版彩图)
Figure 8 The photos during vertical burning test [44] (color online).

SiO_2来提高碳系气凝胶的抗氧化性[59]. Kong等[60]通过溶胶凝胶法和超临界CO_2合成间苯二酚/甲醛/二氧化硅气凝胶(RF/SiO_2), 然后通过碳热还原法将它转化成为C/SiC气凝胶, 该气凝胶能够在550℃保持稳定, 比C/SiO_2气凝胶高了150℃ (图9). Chen等[61]先利用间苯二酚甲醛和二氧化硅在27℃和酸催化下超临界干燥生成RF/SiO_2气凝胶最后在氮气氛围下通过700℃反应生成SiC气凝胶, 1200℃以上都能保持稳定, 没有质量损失.

碳气凝胶本身具有优异的热稳定性, 因此可以作为添加剂加入到其他材料中提高材料的热稳定性. Noparvar-Qarebagh等[62]将碳系气凝胶加入到酚醛树脂中, 他们首先将3-环氧丙基氧丙基三甲氧基硅烷(GPTES)接枝于带羧基的碳纳米管(CNTCOOH)表面, 制备中间体CNTSi, 然后加入四乙基正硅酸盐(TEOS)通过酸催化凝胶溶胶法形成硅氧网络获得碳纳米管气凝胶(CNTA). 加入质量分数为2%的CNTA的酚醛树脂的残炭量提高了8.29%.

碳系气凝胶本身具有良好的阻燃性能, 不需要经过阻燃改性. 现有的研究工作主要集中在防止碳气凝胶高温制备过程中的热氧化、研究不同种类的碳气凝胶以及探究不同的碳气凝胶制备方法. 随着研究者的进一步研究, 碳纳米管气凝胶[63]、石墨烯气凝胶[64]、碳氮化物气凝胶[65]等新型碳系气凝胶逐渐出现, 这些气凝胶本身都具有良好的综合性能, 可以直接应用于电子电器、航空航天和吸附剂等领域[66].

5　总结与展望

气凝胶具有极低的密度、极低的导热系数、极高的孔隙率、极小的孔隙等优点, 在航空航天轻质耐高温材料、消防服、电池绝缘保护层等隔热保温领域以及超级电容器、燃料电池的电极等电子电器领域具有广阔的应用前景, 这些潜在的应用领域对气凝胶的阻燃性能有很高的要求.

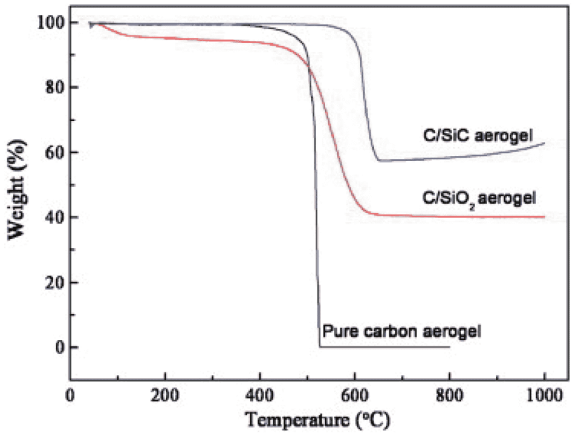

图 9　RF/SiO_2, C/SiO_2和C/SiC的热重分析(TG)数据[60] (网络版彩图)

Figure 9　The TG curves of RF/SiO_2, C/SiO_2 and C/SiC [60] (color online).

硅系气凝胶本身具有优异的阻燃性能, 应用的瓶颈在于其自身的脆性. 目前广泛采用引入柔性链段、与纤维材料复合以及与高分子材料复合的方式达到力学性能和阻燃性能的平衡, 这也是硅系气凝胶在阻燃领域的发展方向.

高分子气凝胶普遍阻燃性能较差, 需要阻燃改性以达到使用要求. 目前采用的添加阻燃剂、接枝阻燃链段以及构建本质阻燃的高分子气凝胶三种方法中, 构建可降解的本质阻燃高分子气凝胶是保持气凝胶本身优良性能和达到良好阻燃性能的有效途径, 也是未来的发展方向.

碳系气凝胶本身具有良好的阻燃性能, 不需要经过阻燃改性便可应用于超级电容器、燃料电池的电极等电子电器领域. 目前存在的问题是在制备过程易出现热氧化的现象, 影响碳系气凝胶的性能. 优化碳系气凝胶的制备工艺以及发展新的制备碳气凝胶方法是未来的发展方向.

参考文献

1　Lamy-Mendes A, Silva RF, Durães L. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 1340–1369
2　Shu X, Liu CH, Ding YD, Yang HB, Luo P. *Mater Rev*, 2018, 32: 788–795
3　Li C, Cheng X, Li Z, Pan Y, Huang Y, Gong L. *J Non-Crystalline Solids*, 2017, 457: 52–59
4　Guo W, Liu J, Zhang P, Song L, Wang X, Hu Y. *Compos Sci Tech*, 2018, 158: 128–136

5 Kang AH, Shang K, Ye DD, Wang YT, Wang H, Zhu ZM, Liao W, Xu SM, Wang YZ, Schiraldi DA. *Chem Eng J*, 2017, 327: 992–999
6 Chen Y. *Sci China Chem*, 2018, 61: 971–972
7 Sun H, Xu Z, Gao C. *Adv Mater*, 2013, 25: 2554–2560
8 Kistler SS. *J Phys Chem*, 1931, 36: 52–64
9 Maleki H, Durães L, Portugal A. *J Non-Crystalline Solids*, 2014, 385: 55–74
10 Soleimani Dorcheh A, Abbasi MH. *J Mater Processing Tech*, 2008, 199: 10–26
11 Li Z, Cheng X, Shi L, He S, Gong L, Li C, Zhang H. *J Hazard Mater*, 2016, 320: 350–358
12 Maleki H, Montes S, Hayati-Roodbari N, Putz F, Huesing N. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 22718–22730
13 Motahari S, Motlagh GH, Moharramzadeh A. *J Macromol Sci Part B*, 2015, 54: 1081–1091
14 Zhao C, Yan Y, Hu Z, Li L, Fan X. *Construct Building Mater*, 2015, 93: 309–316
15 Chiang CL, Ma CCM, Wu DL, Kuan HC. *J Polym Sci A*, 2003, 41: 905–913
16 Shi M, Tang C, Yang X, Zhou J, Jia F, Han Y, Li Z. *RSC Adv*, 2017, 7: 4039–4045
17 Schwan M, Tannert R, Ratke L. *J Supercrit Fluids*, 2016, 107: 201–208
18 Alshrah M, Mark LH, Zhao C, Naguib HE, Park CB. *Nanoscale*, 2018, 10: 10564–10575
19 Simón-Herrero C, Gómez L, Romero A, Valverde JL, Sánchez-Silva L. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 6218–6225
20 Gromov AV, Kulur A, Gibson JAA, Mangano E, Brandani S, Campbell EEB. *Sustain Energy Fuels*, 2018, 2: 1630–1640
21 Chen HB, Liu B, Huang W, Wang JS, Zeng G, Wu WH, Schiraldi DA. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 16227–16236
22 Shang K, Liao W, Wang YZ. *Chin Chem Lett*, 2018, 29: 433–436
23 Shang K, Ye DD, Kang AH, Wang YT, Liao W, Xu S, Wang YZ. *Polymer*, 2017, 131: 111–119
24 Wang YT, Liao SF, Shang K, Chen MJ, Huang JQ, Wang YZ, Schiraldi DA. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 1780–1786
25 Shang K, Yang JC, Cao ZJ, Liao W, Wang YZ, Schiraldi DA. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 22985–22993
26 Kim J, Kwon J, Kim SI, Kim M, Lee D, Lee S, Kim G, Lee J, Han H. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 234: 35–42
27 Kwon J, Kim J, Yoo T, Park D, Han H. *Macromol Mater Eng*, 2014, 55: 1081–1088
28 Leventis N, Sotiriou-Leventis C, Mohite DP, Larimore ZJ, Mang JT, Churu G, Lu H. *Chem Mater*, 2015, 23: 2250–2261
29 Zuo L, Fan W, Zhang Y, Zhang L, Gao W, Huang Y, Liu T. *Compos Sci Tech*, 2017, 139: 57–63
30 Liu P, Tran TQ, Fan Z, Duong HM. *Compos Sci Tech*, 2015, 117: 114–120
31 Cai H, Sharma S, Liu W, Mu W, Liu W, Zhang X, Deng Y. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 2540–2547
32 Wang S, Lu A, Zhang L. *Prog Polym Sci*, 2016, 53: 169–206
33 Kaya M. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134: 45315
34 Shi J, Lu L, Guo W, Sun Y, Cao Y. *J Appl Polym Sci*, 2014, 130: 3652–3658
35 Sun X, Lu C, Liu Y, Zhang W, Zhang X. *Carbohydr Polym*, 2014, 101: 642–649
36 Tian D, Zhang X, Lu C, Yuan G, Zhang W, Zhou Z. *Cellulose*, 2014, 21: 473–484
37 Yuan B, Zhang J, Mi Q, Yu J, Song R, Zhang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 11117–11123
38 Han Y, Zhang X, Wu X, Lu C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 1853–1859
39 Zhou Z, Yang Y, Han Y, Guo Q, Zhang X, Lu C. *Carbohydr Polym*, 2017, 177: 241–248
40 Köklükaya O, Carosio F, Wågberg L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 29082–29092
41 García-González CA, Carenza E, Zeng M, Smirnova I, Roig A. *RSC Adv*, 2012, 2: 9816–9823
42 Rudaz C, Courson R, Bonnet L, Calas-Etienne S, Sallée H, Budtova T. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 2188–2195
43 Chen HB, Chiou BS, Wang YZ, Schiraldi DA. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 1715–1721
44 Zhao HB, Chen M, Chen HB. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 7012–7019
45 Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng HM. *Nat Mater*, 2011, 10: 424–428
46 Dong X, Chen J, Ma Y, Wang J, Chan-Park MB, Liu X, Wang L, Huang W, Chen P. *Chem Commun*, 2012, 48: 10660
47 Leventis N, Chandrasekaran N, Sadekar AG, Mulik S, Sotiriou-Leventis C. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7456–7471
48 Meng Y, Young TM, Liu P, Contescu CI, Huang B, Wang S. *Cellulose*, 2015, 22: 435–447
49 Zhang Y, Shen Y, Han D, Wang Z, Song J, Niu L. *J Mater Chem*, 2006, 16: 4592–4597
50 Maleki H. *Chem Eng J*, 2016, 300: 98–118

51 Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller JM, Dunn B. *J Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 74–80
52 Mayer ST, Pekala RW, Kaschmitter JL. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: 446–451
53 Wang X, Kalali EN, Wan JT, Wang DY. *Prog Polym Sci*, 2017, 69: 22–46
54 Wu ZY, Li C, Liang HW, Chen JF, Yu SH. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2925–2929
55 Wan C, Lu Y, Jiao Y, Jin C, Sun Q, Li J. *Carbohydr Polym*, 2015, 118: 115–118
56 Yang H, Li F, Shan C, Han D, Zhang Q, Niu L, Ivaska A. *J Mater Chem*, 2009, 19: 4632–4638
57 Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar FJ. *Carbon*, 2005, 43: 455–465
58 Chen K, Bao Z, Du A, Zhu X, Wu G, Shen J, Zhou B. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 149: 16–24
59 Seraji MM, Ghafoorian NS, Bahramian AR, Alahbakhsh A. *J Non-Crystalline Solids*, 2015, 425: 146–152
60 Kong Y, Zhong Y, Shen X, Cui S, Yang M, Teng K, Zhang J. *J Non-Crystalline Solids*, 2012, 358: 3150–3155
61 Chen K, Bao Z, Du A, Zhu X, Shen J, Wu G, Zhang Z, Zhou B. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, 62: 294–303
62 Noparvar-Qarebagh A, Roghani-Mamaqani H, Salami-Kalajahi M. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 224: 58–67
63 Zou J, Liu J, Karakoti AS, Kumar A, Joung D, Li Q, Khondaker SI, Seal S, Zhai L. *ACS Nano*, 2010, 4: 7293–7302
64 Worsley MA, Pauzauskie PJ, Olson TY, Biener J, Satcher JH Jr., Baumann TF. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14067–14069
65 Yang Y, Tong Z, Ngai T, Wang C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 6351–6360
66 Li J, Wang F, Liu C. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 382: 13–16

Research of aerogel in flame retardant field

Lifeng Xu[1], Linshan Li[1], Yajun Chen[1,2*]

[1] *School of Materials Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*
[2] *Beijing Key Laboratory of Quality Evaluation Technology for Hygiene and Safety of Plastics, Beijing 100048, China*
**Corresponding author (email: chenyajun@th.btbu.edu.cn)*

Abstract: Aerogels are rapidly developed in the fields of heat preservation, heat insulation, adsorption and catalysis owing to the special properties of low density, high porosity and so on. In recent years, aerogels are gradually used in flame retardant field. In this review, the research progress in the flame retardant field of silicon aerogels, polymer aerogels and carbon aerogels at home and abroad in recent years are reviewed, including the characteristics of the three kinds of aerogels, the relevant flame-retardant modification technology when the aerogels being used as flame retardant materials, and their effects on the flame retardant performance and thermal stability of the materials. Finally, the shortcomings of aerogel application in flame retardant field and the key problems are presented, and the application of aerogel in the field of flame retardant is prospected.

Keywords: silica aerogel, polymer aerogel, carbon aerogel, flame retardant

doi: 10.1360/N032018-00165