

DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2025.0550

SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的制备及性能研究

皮邓森¹, 赵小燕², 宋李思莹¹, 陈家轩¹, 杨子昂¹, 张丁日^{1,3}, 宋 森¹

(1. 中南大学粉末冶金全国重点实验室, 长沙 410083; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190;

3. 湖南奥飞新材料有限公司, 浏阳 410300)

摘要: SiO₂ 气凝胶柔性复合材料因良好的柔性、可加工性及隔热保温等性能已成为气凝胶行业的研究热点, 但目前 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料普遍面临成本高、导热系数大、均匀分散难、稳定性差、固含量低等系列难题。本研究采用溶胶凝胶法结合常压干燥工艺自制 SiO₂ 气凝胶, 以 SiO₂ 气凝胶为核心原料, 通过调控 SiO₂ 气凝胶粉末的固含量, 结合搅拌分散工艺制备 SiO₂ 气凝胶涂料。随后, 利用涂覆技术将 SiO₂ 气凝胶涂料与氨纶基底复合, 制得 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料。通过微观形貌表征与性能测试, 系统探究了 SiO₂ 气凝胶固含量对 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料结构与性能的影响。结果表明, 自制 SiO₂ 气凝胶的表观密度为 0.07 g/cm³, 比表面积高达 872 m²/g; 当 SiO₂ 气凝胶固含量为 8% (质量分数) 时, 厚度为 1 mm 的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料导热系数低至 0.023 W/(m·K), 在 150 °C 温度下可隔热 30 °C 以上。此外, 铜箔与 SiO₂ 气凝胶固含量为 4% (质量分数) 的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料复合后, 材料表面与环境温差最小仅为 1.1 °C。本研究为高固含量 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料在隔热保温、红外隐身等领域的应用提供了重要参考。

关键词: SiO₂ 气凝胶; 气凝胶涂料; 复合材料; 常压干燥; 隔热性能; 柔性; 红外隐身

中图分类号: TQ427.26

文献标志码: A

文章编号: 1001-1625(2025)12-4581-11

Preparation and Properties of SiO₂ Aerogel Flexible Composites

PI Dengmiao¹, ZHAO Xiaoyan², SONG Lisiying¹, CHEN Jiaxuan¹,
YANG Ziang¹, ZHANG Dingri^{1,3}, SONG Miao¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Hunan Alf New Materials Co., Ltd., Liuyang 410300, China)

Abstract: SiO₂ aerogel flexible composites have become a research hotspot in the aerogel industry due to their good flexible, processability, thermal insulation and other properties. However, SiO₂ aerogel flexible composites generally face a series of problems, such as high cost, high thermal conductivity, difficult uniform dispersion, poor stability and low solid content. In this study, SiO₂ aerogel was prepared by sol-gel method combined with atmospheric pressure drying process. SiO₂ aerogel was used as the core raw material, and SiO₂ aerogel coating was prepared by adjusting the solid content of SiO₂ aerogel powder and stirring dispersion process. Subsequently, SiO₂ aerogel coatings were compounded with spandex substrates by coating technology to prepare SiO₂ aerogel flexible composites. The effect of SiO₂ aerogel solid content on the structure and properties of the SiO₂ aerogel flexible composites was systematically investigated by microstructure characterization and performance testing. The results show that the apparent density of the self-made SiO₂ aerogel is 0.07 g/cm³, and the specific surface area is as high as 872 m²/g. When the SiO₂ aerogel solid content is 8% (mass fraction), the thermal conductivity of the SiO₂ aerogel flexible composite with the thickness of 1 mm is as low as 0.023 W/(m·K), and it can be insulated above 30 °C at 150 °C. In addition, the minimum temperature difference between the material surface and the environment is only 1.1 °C after the copper foil is compounded with the SiO₂ aerogel flexible composite material with a SiO₂ aerogel solid content of 4% (mass fraction). This study provides an important reference for the application of high solid content SiO₂ aerogel flexible composites in the fields of thermal insulation,

收稿日期: 2025-06-05; 修订日期: 2025-08-08

作者简介: 皮邓森(2003—), 女, 硕士研究生。主要从事气凝胶常压制备方面的研究。E-mail: 2487237696@qq.com

通信作者: 宋 森, 博士, 教授。E-mail: songmiao@csu.edu.cn

张丁日, 博士研究生。E-mail: dingrizhang@csu.edu.cn

infrared stealth and so on.

Key words: SiO₂ aerogel; aerogel coating; composite; ambient pressure drying; thermal insulation performance; flexible; infrared stealthy

0 引言

随着国家战略性新兴产业政策对新材料领域的持续支持与投入,轻质节能材料在建筑保温、交通运输和高端制造等关键领域的应用需求显著提升。二氧化硅(SiO₂)气凝胶凭借独特的低密度、高比表面积、低热导率等特性^[1],在节能环保材料领域展现出广阔的应用前景,已成为当前新型功能材料研究的热点之一。然而,当前规模市场化的SiO₂气凝胶仍普遍采用超临界干燥制备技术,此技术存在工艺烦琐、周期长、扩产降本难等固有缺陷,且纯SiO₂气凝胶材料存在强度低、韧性差等系列挑战,这些缺陷和挑战严重制约了SiO₂气凝胶材料在复杂工况下的推广应用^[2-3]。在此背景下,行业亟需突破对超临界干燥工艺的单一依赖,积极探索常压干燥等低成本制备路径,在实现干燥效率显著提升的同时,推动规模化生产的成本优化与效率提升。此外,通过引入聚合物、纳米纤维等功能性组分与SiO₂气凝胶进行复合设计,可有效提升SiO₂气凝胶的机械强度,实现复合材料力学性能与功能特性一体化,进而拓展SiO₂气凝胶在可穿戴智能装备、军事防护装备、航空航天器材等高端领域的应用。

值得关注的是,近年来气凝胶涂料凭借施工便携性高、可装饰性强、功能多元化及性能可定制化等优势,已成为气凝胶复合材料研究的重要方向。研究^[4-6]表明,通过调控SiO₂气凝胶的固含量或体积分数,可研制出综合性能优异且导热系数低的SiO₂气凝胶涂料。这一技术路径既延续了SiO₂气凝胶材料的隔热优势,又通过涂料形态的创新拓展了应用场景,为解决传统SiO₂气凝胶的应用瓶颈提供了新的技术思路。然而,随着SiO₂气凝胶固含量或体积分数的增加,浆料容易出现团聚、破乳、难分散等问题,严重影响SiO₂气凝胶涂料的隔热性能、均匀性、稳定性等^[7-8]。为了解决这一难题,可以采用纤维增强策略改善SiO₂气凝胶在涂料体系中的分散性^[9-10],比如在溶胶-凝胶阶段将SiO₂气凝胶与玻璃纤维^[11]、芳纶纤维^[12]等增强体复合,以纤维作为支撑骨架,减小体积收缩和传递应力,形成相容性好、抗拉强度高、柔性好的SiO₂气凝胶柔性复合材料^[12]。但该复合体系仍面临诸多技术挑战,主要包括:1)与无机纤维复合时,SiO₂气凝胶通常与无机纤维的结合力较弱,容易在SiO₂气凝胶复合材料表面产生裂纹,呈现“掉粉”现象,严重影响SiO₂气凝胶复合材料的服役性能和使用寿命^[7];2)与有机纤维复合时,有机纤维热稳定性的不足严重制约了SiO₂气凝胶复合材料的实际隔热应用场景^[13]。

为了充分发挥SiO₂气凝胶的优势、降低制备成本,并突破SiO₂气凝胶粉末在SiO₂气凝胶材料复合材料中体积分量低、分散均匀难、稳定性差、易破乳及常见的“掉粉”等系列行业难题^[14],推动SiO₂气凝胶材料应用场景的多元化,本研究通过结构优化和功能复合,利用常压干燥技术结合搅拌分散调控工艺,制备出SiO₂气凝胶固含量较高的氨纶-SiO₂气凝胶柔性复合材料。同时,本研究通过表征SiO₂气凝胶柔性复合材料的宏-介-微观组织结构、服用性能和隔热性能等,揭示了不同SiO₂气凝胶固含量对SiO₂气凝胶柔性复合材料结构和性能的影响规律,探究了该复合材料在红外隐身领域的应用前景,旨在低成本气凝胶柔性材料体系中实现红外隐身功能与隔热性能的集成。本研究有望拓展SiO₂气凝胶材料的应用场景,为新型隔热保温及红外隐身材料的研发提供试验基础和技术支撑。

1 实验

1.1 试剂与材料

本文采用试剂为正硅酸乙酯(分析纯,西陇科学股份有限公司)、无水乙醇(分析纯,湖南汇虹试剂有限公司)、氨水(分析纯,山东科源生化有限西安公司)、盐酸(分析纯,昆山金城试剂有限公司)、蒸馏水(杭州娃哈哈集团有限公司)、六甲基二硅氮烷(工业级,上海富蔗化工有限公司)、水性丙烯酸乳液(工业级,广东西顿新材料科技有限公司)、聚羧酸钠分散剂(工业级,广州美成新材料科技有限公司)、碱溶胀丙烯酸增稠剂(工业级,南通市哈泰化工有限公司)、矿物油消泡剂(广州美成新材料科技有限公司)、3W羟乙基纤维素

(工业级,荆州市尹杰化工有限公司)、pH 调节剂(工业级,山东鲁东环保科技有限公司)。采用材料为氨纶网布(90% (质量分数) 锦纶、10% (质量分数) 氨纶)、高纯铜箔(尺寸 100 mm × 100 mm × 0.03 mm, 纯度 99.999%)。

1.2 SiO₂ 气凝胶粉末的制备

采用溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 气凝胶:将正硅酸乙酯、无水乙醇、蒸馏水按物质的量比 1:4:4 混合,并加入盐酸和氨水催化水解,在室温条件形成凝胶;凝胶经过 24 h 老化与置换无水乙醇溶剂 1 次,采用六甲基二硅氮烷在室温下疏水改性 24 h,再置换无水乙醇溶剂 1 次,之后经过 60 °C 常压干燥制得具有疏水性的 SiO₂ 气凝胶颗粒;最后将颗粒经气流研磨磨成约 20 μm 的 SiO₂ 气凝胶粉末。

1.3 SiO₂ 气凝胶涂料的制备

保持涂料质量一定,只改变 SiO₂ 气凝胶粉末的固含量,将表面疏水改性的 SiO₂ 气凝胶粉末 S、水性丙烯酸乳液 A、聚羧酸钠分散剂 B、碱溶胀丙烯酸增稠剂 C、矿物油消泡剂 D、3W 羟乙基纤维素 E、pH 调节剂 F、去离子水 H 混合,经搅拌分散调控工艺制得 SiO₂ 气凝胶涂料。SiO₂ 气凝胶涂料中的 SiO₂ 气凝胶固含量、湿密度 ρ' 如表 1 所示。

表 1 试验样品信息

Table 1 Experimental sample information

Sample No.	Mass fraction/%								Volume fraction of S/%	ρ'/(kg·m ⁻³)
	S	A	B	C	D	E	F	H		
1	4.0	30.0	0.5	0.5	1.0	0.2	0.5	63.3	31.4	550
2	6.0	30.0	0.5	0.5	1.0	0.2	0.5	61.3	42.9	500
3	8.0	30.0	0.5	0.5	1.0	0.2	0.5	59.3	51.4	450

1.4 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的制备

将上述不同 SiO₂ 气凝胶固含量的 SiO₂ 气凝胶涂料 1、2、3 号分别均匀涂敷在氨纶网布(密度为 444.4 kg/m³) 表面,涂敷厚度为 1 mm,制备成 SiO₂ 气凝胶柔性复合涂层织物,剪裁成尺寸为 30 cm × 30 cm 的样品备用。值得注意的是,试验过程中发现,高固含量(8% (质量分数,下同))的 SiO₂ 气凝胶涂料在干燥过程中容易开裂,需要多次修补才能得到较为致密的涂层结构。固含量为 4% 和 6% 的样品基本涂覆一次即可,说明在本试验制得的 SiO₂ 气凝胶涂料中, SiO₂ 气凝胶加入量可高达 42.9% (体积分数),但超过 51.4% (体积分数)后会影响 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的成形性能。

1.5 测试表征

SiO₂ 气凝胶密度 ρ 测量:通过测量 SiO₂ 气凝胶的质量和体积,然后根据密度公式计算其密度。用高精度天平测量 SiO₂ 气凝胶的质量 *m*。用排水法测量 SiO₂ 气凝胶的体积 *V*,将 SiO₂ 气凝胶放入装有 2 mL 水的量筒(量程为 0~5 mL)中,使 SiO₂ 气凝胶被水完全浸没,水的体积变化量即为 SiO₂ 气凝胶的体积 *V*。SiO₂ 气凝胶的密度公式如式(1)所示。

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

SiO₂ 气凝胶涂料湿密度 ρ' 测量:用高精度天平称量 250 mL 量筒的质量 *m*₁,将 SiO₂ 气凝胶涂料缓慢倒入量筒中至一定刻度,准确记录涂料的体积 *V'*,再称出量筒和涂料的总质量 *m*₂,根据式(2)可计算出 SiO₂ 气凝胶涂料湿密度 ρ'。

$$\rho' = (m_2 - m_1) / V' \quad (2)$$

SiO₂ 气凝胶柔性复合材料总密度 ρ'' 测量:由于复合材料的尺寸(30 cm × 30 cm)与复合材料厚度 *D*(氨纶布基底厚度与涂料涂覆厚度之和)已知,首先根据总体积等于复合材料厚度与长、宽的乘积,计算出复合材料的总体积 *V''*,再用高精度天平称量复合材料总质量 *M*_T,根据式(3)可算出复合材料的总密度 ρ''。

$$\rho'' = \frac{M_T}{V''} \quad (3)$$

SiO₂ 气凝胶在涂料中体积分数的计算公式为

$$V_{\text{vol}} = \frac{M_{\text{wt}} \times \rho'}{\rho} \quad (4)$$

式中: V_{vol} 为 SiO₂ 气凝胶在涂料中的体积分数, M_{wt} 为 SiO₂ 气凝胶在涂料中的固含量。

微观形貌表征: 采用深圳奥斯微光学仪器有限公司的光学显微镜和泰思肯(中国)有限公司的扫描电子显微镜(SEM)采集 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的表面和纵截面形貌; 采用赛默飞世尔科技公司的 Spectra 300 双球差透射电镜(TEM)表征 SiO₂ 气凝胶的孔洞、骨架结构与元素分布。

比表面积测试: 采用美国麦克默瑞提克公司的比表面积自动分析仪(BET)测定 SiO₂ 气凝胶的比表面积和孔径。

复合材料力学性能测试: 使用美特斯工业系统有限公司的 E44/304 型万能拉力试验机对复合材料拉伸断裂性能进行测试, 拉伸速度设置为 100 mm/min, 有效夹距设置为 25 mm, 参考《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》(GB/T 3923.1—2013)^[15] 标准测试。

复合材料导热系数测试: 使用湘仪仪器有限公司的高精度导热系数测试仪测试复合材料的导热系数 λ , 参考《纺织品 生理舒适性 稳态条件下热阻和湿阻的测定(蒸发热板法)》(GB/T 11048—2018)^[16] 标准测试, 将导热系数换算成克罗值 Clo, 如式(5)所示。

$$\text{Clo} = 1.136 \times \frac{D}{\lambda} \quad (5)$$

式中: D 为复合材料厚度, m; λ 为复合材料导热系数, W/(m·K)。

复合材料隔热性能测试: 微电脑控制加热台为热源, 使用接触式测温计测试复合材料的实际隔热效果, 设置温度为 150 °C, 加热时间为 20 min。

复合材料红外隐身性能测试: 使用红外发射率测试仪测试 4% (质量分数)-SiO₂ 气凝胶柔性复合材料在 8~14 μm 的红外发射率; 微电脑控制加热台为辐射源, 加热温度为 50 °C, 加热时间为 5 min, 利用红外热成像仪分别测试纯氨纶网布、铜箔、铜箔 + 4% (质量分数)-SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的红外隐身效果, 参考《纺织品 远红外性能的检测和评价》(GB/T 30127—2013)^[17] 标准测试。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 气凝胶的形貌结构与比表面积分析

图 1 为 SiO₂ 气凝胶的形貌结构与元素分布。如图 1(a) 所示, 常压干燥制备的 SiO₂ 气凝胶颗粒为淡蓝色颗粒(详见彩色电子版), 表观密度为 0.07 g/cm³, 这主要与光线进入 SiO₂ 气凝胶时, SiO₂ 气凝胶内部的纳米孔洞使光线发生反射和散射, 波长较短的蓝光散射更严重有关。经疏水改性后, SiO₂ 气凝胶表面的羟基被置换, 连接了疏水基团, 可避免羟基间发生脱水缩合^[18], 减少了毛细管作用力诱导的孔隙坍塌, 保留了较为完整的 SiO₂ 气凝胶三维网络结构。图 1(b) 证明了常压干燥制备的 SiO₂ 气凝胶具有均匀分布的三维纳米骨架与纳米孔洞结构; 选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED) 为衍射环状, 说明样品内部原子排列具有非晶态。图 1(c)~(d) 的元素面扫图表明样品中元素分布较均匀。图 2 为 SiO₂ 气凝胶的比表面积和孔径分布结果。由图 2 可知, 常压干燥制备的 SiO₂ 气凝胶的孔径集中在 2~10 nm, 比表面积高达 872 m²/g, 吸附-脱附等温曲线也呈现 IV 型典型介孔材料的特征。因此, 本试验通过溶胶-凝胶法常压制备的 SiO₂ 气凝胶具有密度低、孔径小、比表面积高的特点, 这为制备 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料提供了重要材料基础。

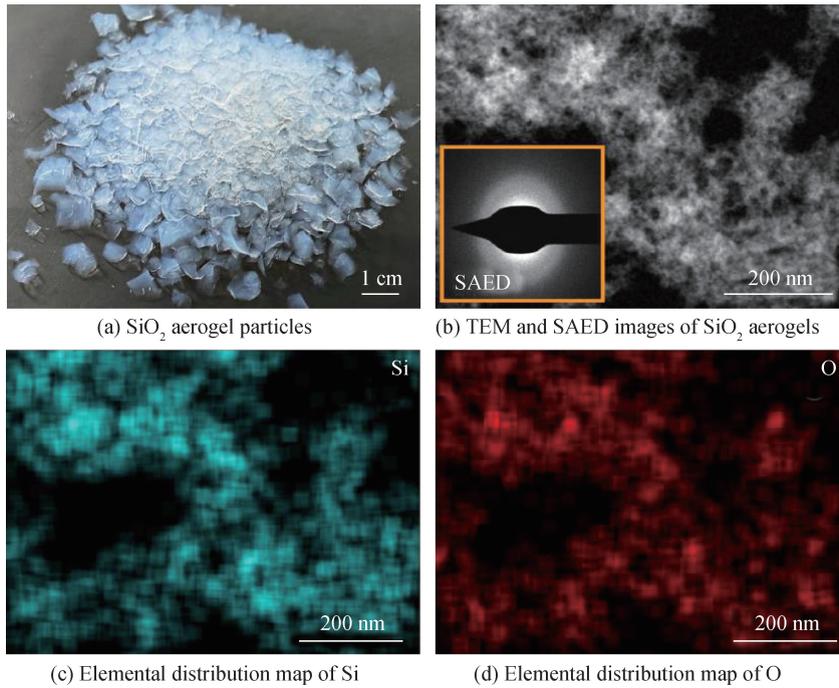
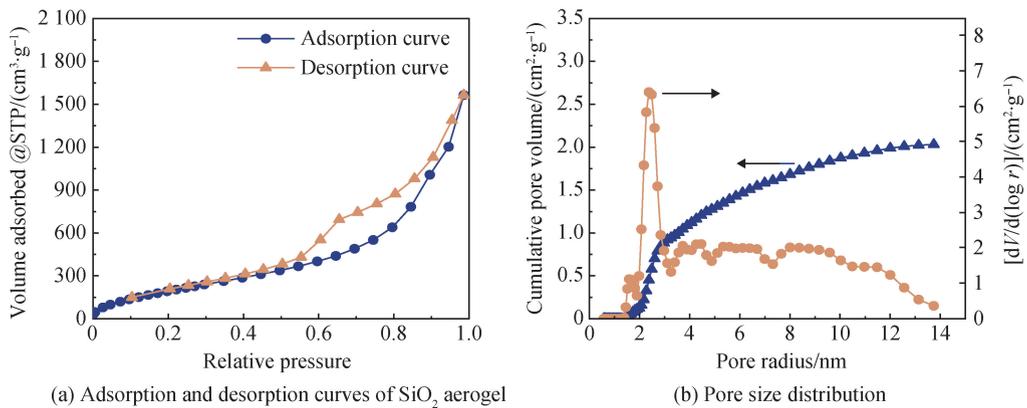


图 1 SiO₂ 气凝胶的形貌结构与元素分布

Fig. 1 Morphological structure and elemental distribution of SiO₂ aerogels



(a) Adsorption and desorption curves of SiO₂ aerogel

(b) Pore size distribution

图 2 SiO₂ 气凝胶的比表面积分析(@ STP 表示在标准温度和压力下)和孔径分布

Fig. 2 Specific surface area analysis (@ STP represents standard temperature and pressure) and pore size distribution of SiO₂ aerogels

2.2 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的微观结构及性能

2.2.1 形貌结构分析

图 3(a) ~ (c) 为 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的实物照片与接触角结果,从外观上看,三种不同 SiO₂ 气凝胶固含量的 SiO₂ 气凝胶涂料都均匀地覆盖在氨纶网布表面,表面细腻光滑,无明显颗粒感,并且 SiO₂ 气凝胶涂料与氨纶网布结合紧密,没有明显的剥落、起皮,三种 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的接触角 θ 均大于 90.0°,具有一定疏水性。图 3(d) ~ (f) 为 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料截面的 SEM 照片,复合材料均由长条状的氨纶织物纤维与蜂窝网状的多孔气凝胶结构组成,两者附着紧密、不易脱落, SiO₂ 气凝胶涂料孔隙分布均匀,通过蜂窝网状结构相互连接,形成一个相对疏松的涂料层。图 3(g) ~ (i) 为纤维与涂料交界的 SEM 照片,在交界处, SiO₂ 气凝胶团聚体随 SiO₂ 气凝胶固含量的增加而逐渐增多,且均匀附着在纤维上。图 3(j) 为 6% (质量分数) -SiO₂ 气凝胶柔性复合材料中 SiO₂ 气凝胶结构的 SEM 照片,大量 SiO₂ 气凝胶颗粒通过团聚

堆积,构建起具有三维交联特征的骨架结构,该骨架结构能有效地阻止热量的传导,降低热传导的效率^[19],保障 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料优异的隔热性能。

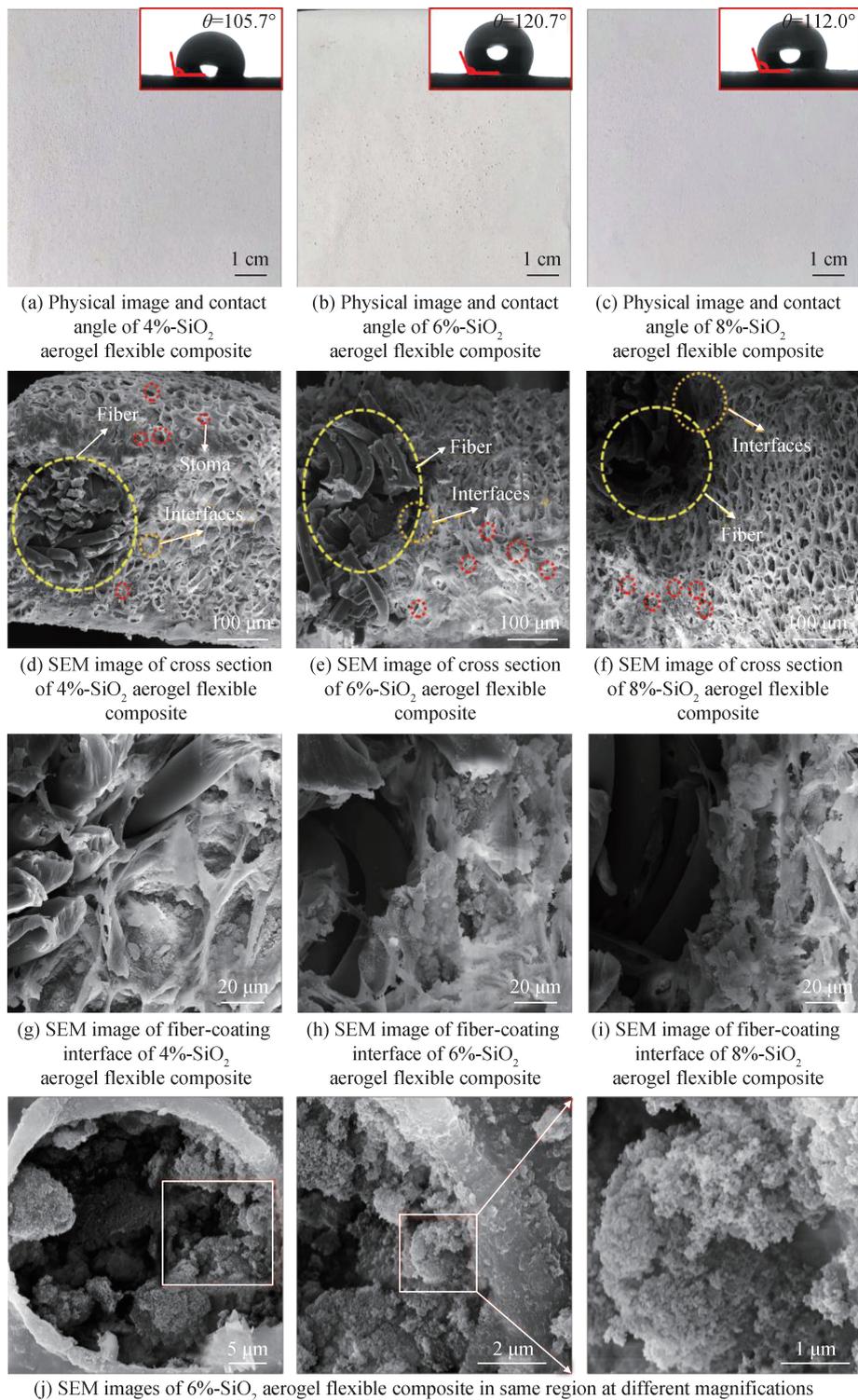


图3 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的接触角结果、实物照片与 SEM 照片

Fig. 3 Contact angle results, physical and SEM images of SiO₂ aerogel flexible composites

2.2.2 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的物理性能

表2为 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料样品信息,其中, V_{SiO_2} 为 SiO₂ 气凝胶在干燥 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料

中的体积分数。由表 2 可知,厚度为 1 mm 时不同 SiO₂ 气凝胶固含量的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料密度在 190.0 ~ 227.8 kg/m³,且随着 SiO₂ 气凝胶固含量的增加,复合材料密度呈降低趋势,当 SiO₂ 气凝胶固含量为 8% (质量分数)时,复合材料的密度较小,这可能是多孔气凝胶颗粒的存在改变了复合材料基体的气孔含量,从而导致密度发生变化^[20]。

表 2 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的样品信息 (复合材料总体积为 $9 \times 10^{-5} \text{ m}^3$)

Table 2 Sample information of SiO₂ aerogel flexible composites (total volume of composites is $9 \times 10^{-5} \text{ m}^3$)

Sample No.	$V_{\text{SiO}_2}/\%$	D/mm	M_T/g	$\rho''/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
Spandex substrate	0	0.2	8.0	88.9
1	13.0	1.0	20.5	227.8
2	17.9	1.0	18.8	208.9
3	21.7	1.0	17.1	190.0

2.2.3 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的拉伸断裂性能

从 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料上剪裁出两块尺寸为 7 cm × 2 cm 的测试样品,测得的拉伸断裂性能如表 3 所示,纯氨纶网布(厚度为 0.2 mm)的断裂强度 σ_b 为 5.0 MPa,断裂伸长率 δ 为 166%。不同 SiO₂ 气凝胶固含量的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的断裂强度在 7.9 ~ 9.2 MPa,断裂伸长率维持在 102% ~ 145%。随着 SiO₂ 气凝胶固含量的增加, SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的断裂强度呈先增加后下降趋势。在前期,由于 SiO₂ 气凝胶颗粒的微孔结构能提供一定的缓冲作用,且 SiO₂ 气凝胶与氨纶基底纤维形成“纤维-气凝胶”互锁结构,这种结构增强了界面结合力,使载荷更均匀地传递,从而提高了 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的断裂强度。在后期,虽然氨纶基底作为复合材料的骨架,可承担外部载荷,抑制 SiO₂ 气凝胶多孔结构的变形,但由于 SiO₂ 气凝胶颗粒本身具有较低的强度和较差的机械性能,随着 SiO₂ 气凝胶固含量逐渐增加至 8% (质量分数),更多的 SiO₂ 气凝胶团聚在纤维之间,团聚体内部缺乏纤维支撑,局部应力集中,整体强度降低,这可能也会削弱材料的耐刮耐磨性^[21-23]。与纯氨纶基底及纯 SiO₂ 气凝胶相比, SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的断裂强度显著提升,同时变形能力在可接受范围内得到保持。在试验研究范围内,所制备的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料具备良好的韧性,这一特性有助于增强其在服役过程中抵抗裂纹形核与扩展的能力,从而有效防止 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料发生过早失效。

表 3 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的拉伸断裂性能

Table 3 Tensile fracture properties of SiO₂ aerogel flexible composites

Sample No.	σ_b/MPa	$\delta/\%$
Spandex substrate	5.0	166
1	8.5	102
2	9.2	145
3	7.9	114

2.2.4 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的隔热性能

表 4 为 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的导热系数,图 4 为涂层厚度 1.0 mm 时,不同 SiO₂ 气凝胶固含量的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的 Clo 值和隔热曲线。由表 4、图 4 可知,当 SiO₂ 气凝胶固含量为 8% (质量分数)时,导热系数为 0.023 W/(m · K), Clo 值提高了 1 125%;且不同 SiO₂ 气凝胶固含量的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料均有较好隔热效果,在 150 °C 下可隔热 30 °C 以上。出现上述现象可能的原因是:1) SiO₂ 气凝胶独特的多孔网络结构可显著提高热量传导路径的迂曲度,孔隙内的空气是热的不良导体,可抑制热量的传递,并且纳米孔壁对热量的散射作用也会降低热传导效率,对于单一气凝胶涂层织物来说,在一定固含量范围内,随着 SiO₂ 气凝胶固含量增大, SiO₂ 气凝胶柔性复合材料隔热效果增加^[24-25],因为热阻与导热系数成反比, Clo 值增大;2) 通过 SiO₂ 气凝胶涂料与氨纶网布结合,氨纶网布纤维作为骨架,可避免 SiO₂ 气凝胶因受压而造成孔隙坍塌,降低热桥现象,维持 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的整体形态,从而保持良好的隔热性能;而 SiO₂ 气凝胶填充纤维间隙后,纳米多孔结构可有效阻断纤维间的热传导路径,同时抑制纤维孔隙内的空气对流,

使 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的整体热导率进一步降低,隔热性能显著增强^[26]。综上,在本试验范围内,增大 SiO₂ 气凝胶固含量,可定向调控热传导效率,实现 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料隔热性能的梯度化。

表 4 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的导热系数

Table 4 Thermal conductivity of SiO₂ aerogel flexible composites

Sample No.	$\lambda / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Spandex substrate	0.057
1	0.032
2	0.032
3	0.023

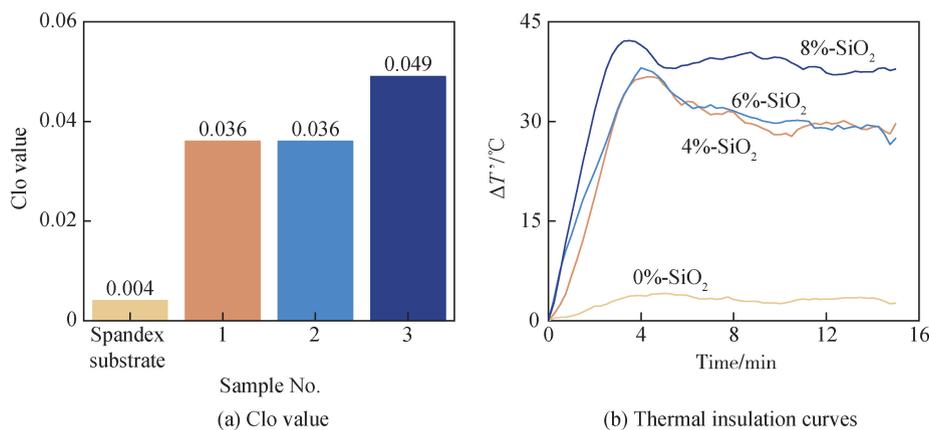


图 4 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料 Clo 值及隔热曲线 ($\Delta T'$ 表示复合材料表面与加热平台之间的温差)

Fig. 4 Clo value and thermal insulation curves of SiO₂ aerogel flexible composites ($\Delta T'$ represents temperature difference between composite material surface and heating platform)

2.2.5 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的红外隐身性能

材料的实际红外隐身效果主要与材料表面红外发射率和热导率有关。虽然本试验制备的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料具有优异的隔热性能,但由于其是绝缘材料,丰富的内部结构增加了辐射的表面积和散射效应,使红外发射率较高。图 5(a)为纯氨纶网布的红外热成像结果,纯氨纶网布置于 50 °C 热源时,氨纶网布的表面温度与环境温度之差为 30.8 °C。图 5(b)为 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的红外发射率,红外发射率范围为 0.89 ~ 0.98,远远大于军事领域要求的红外发射率(0.60 ~ 0.70)。因此,纯氨纶布网与 SiO₂ 气凝胶涂料结合,红外隐身效果较差,极易被红外探测器探测。为了降低 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料被探测的概率,需要引入高导电金属材料进行红外发射率优化处理。考虑到制备成本、涂覆施工开裂特性(试验部分)及实际隔热需求,将 SiO₂ 气凝胶固含量为 4% (质量分数)的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料与低发射率铜箔(发射率为 0.28)进一步复合,即将铜箔附着在 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料表面,测量材料的红外隐身性能。图 5(c)为铜箔的红外热成像结果,结果显示,铜箔置于 50 °C 热源时,铜箔的表面温度与环境温度之差为 8.3 °C。铜箔与 SiO₂ 气凝胶涂料复合的红外热成像结果如图 5(d)所示,结果表明,通过与铜箔的进一步复合后, SiO₂ 气凝胶柔性复合材料表面温度与周围环境的辐射温差为 1.1 °C,远小于纯氨纶网布、铜箔与周围环境的辐射温差。这是因为底部的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料可有效阻碍热量传导,而表面的铜箔具备低红外发射率特性。热源的热量经过底部 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的纳米多孔结构时,因多重散射作用大幅耗散,抑制热传导,使 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料表面温度显著降低,残余热量再经由高导热铜箔迅速扩散,实现与环境温度的热平衡,在“隔热气凝胶基底 + 低发射率铜箔”的协同作用下, SiO₂ 气凝胶柔性复合材料表面红外辐射能量显著降低,达到近环境温度的稳定状态。因此,复合铜箔的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料可规避红外探测器的探测,有望应用于红外隐身领域。

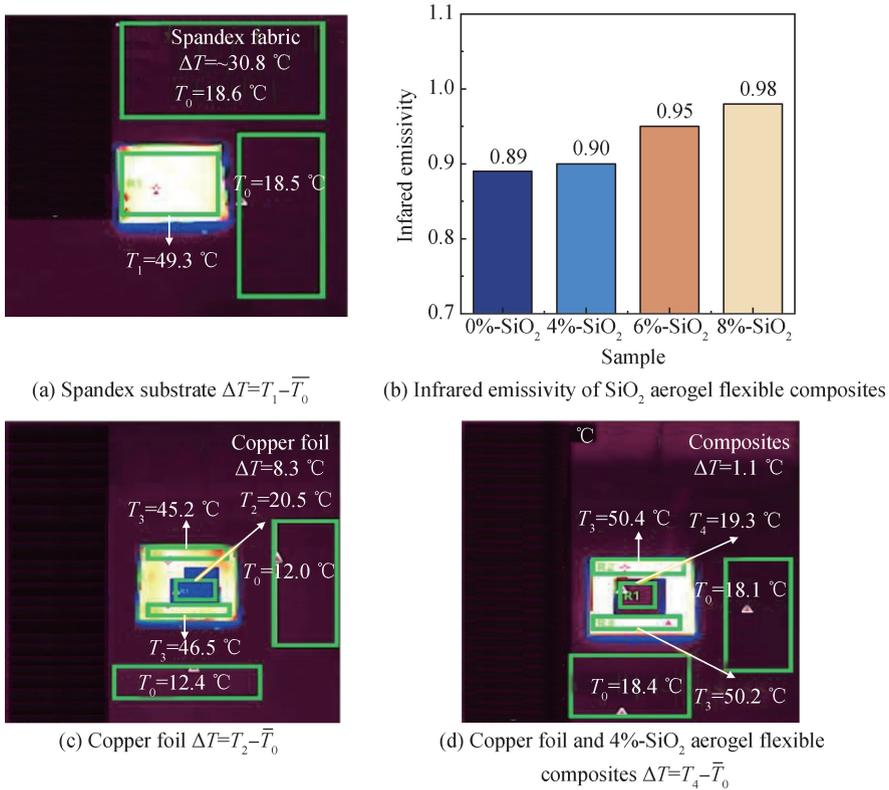


图 5 红外发射率和红外热成像图(T_1 为纯氨纶网布温度, T_2 为铜箔的温度, T_3 为加热台温度, T_4 为铜箔和复合材料温度, T_0 为环境温度, \bar{T}_0 为 T_0 的平均值)

Fig. 5 Infrared emissivity and infrared thermograms (T_1 is temperature of pure spandex mesh, T_2 is temperature of copper foil, T_3 is temperature of heating platform, T_4 is temperature of copper foil and composite, T_0 is ambient temperature, \bar{T}_0 is average of T_0)

3 结 论

1) 采用常压干燥工艺制备出了骨架和孔洞均匀的 SiO₂ 气凝胶, 比表面积为 872 m²/g、孔径集中在 2 ~ 10 nm; 通过对气凝胶颗粒的破碎、改性处理, 并与其他分散剂等组分复配制备出了分布较均匀的 SiO₂ 气凝胶涂料。

2) 将本研究自制的 SiO₂ 气凝胶涂料涂覆在氨纶网布上制备的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料表现出较好的力学性能, 断裂伸长率最高可达 145%, 导热系数为 0.023 W/(m · K), 可以有效解决传统气凝胶毡“掉粉”问题。

3) SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的隔热性能与 SiO₂ 气凝胶固含量成正比, 当 SiO₂ 气凝胶固含量为 8.0% (质量分数) 时, 隔热性能最好, 涂层厚度为 1.0 mm 的复合材料在 150 °C 下可隔热 30 °C 以上。

4) SiO₂ 气凝胶柔性复合材料与铜箔复合后, 其表面温度与环境的辐射温差仅为 1.1 °C, 远远低于纯氨纶网布、铜箔与环境的辐射温差, 红外隐身性能大幅提升。

本研究利用低成本制备工艺研发出兼具隔热性能与潜在红外隐身性能的 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料, 尽管取得一定进展, 仍存在不足与挑战:

1) 相较于高端柔性材料, SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的拉伸强度等力学指标仍有优化空间。

2) 在不同温湿度条件下, SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的长期隔热稳定性及基材界面结合强度变化规律尚需系统探究。

3) 对于 SiO₂ 气凝胶柔性复合材料的红外隐身性能目前仅完成初步探索, 低发射率材料的优选及其与 SiO₂ 气凝胶的复合方式仍需深入优化。

针对这些不足与挑战,未来将尝试与其他柔性基底复合,构建多元复合体系来提升材料力学性能;同时,开展多温湿度等复杂环境下的长期性能测试,建立性能数据库;深化低发射率材料筛选与复合工艺研究,完善红外隐身性能调控机制,为材料在新型隔热保温、军事作战服等场景的应用提供更全面的性能数据支撑。

参 考 文 献

- [1] 包志康. 二氧化硅气凝胶及其保温材料制备和性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
BAO Z K. Study on preparation and properties of silica aerogel and its thermal insulation material[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019 (in Chinese).
- [2] 周颖博, 孔 纲, 赖德林, 等. 柔性二氧化硅气凝胶综述[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(3): 8-16.
ZHOU Y B, KONG G, LAI D L, et al. Review of flexible silica aerogels[J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(3): 8-16 (in Chinese).
- [3] AHMAD S, AHMAD S, SHEIKH J N. Silica centered aerogels as advanced functional material and their applications: a review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2023, 611: 122322.
- [4] LU Y R, LIU Z H, LI X D, et al. Development of water-based thermal insulation paints using silica aerogel made from incineration bottom ash[J]. Energy and Buildings, 2022, 259: 111866.
- [5] LU Y R, LI X D, YIN X J, et al. Silica aerogel as super thermal and acoustic insulation materials[J]. Journal of Environmental Protection, 2018, 9(4): 295-308.
- [6] 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.
- [7] 潘月磊, 程旭东, 闫明远, 等. 二氧化硅气凝胶及其在保温隔热领域应用进展[J]. 化工进展, 2023, 42(1): 297-309.
PAN Y L, CHENG X D, YAN M Y, et al. Silica aerogel and its application in the field of thermal insulation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(1): 297-309 (in Chinese).
- [8] 李伟胜, 赵 苏, 吕毅涵. 二氧化硅气凝胶在反射隔热涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(6): 316-322.
LI W S, ZHAO S, LYU Y H. Application of silica aerogel in reflective thermal insulation paint[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(6): 316-322 (in Chinese).
- [9] ZHANG S Y, WANG L K, FENG J Z, et al. Fabrication of flexible silica aerogel composite blankets from an aqueous fumed silica-based slurry[J]. Science China (Materials), 2024, 67(4): 1332-1339.
- [10] 张 洁, 银 波, 刘玮欣, 等. 勃姆石纤维增强二氧化硅气凝胶的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(11): 108-116.
ZHANG J, YIN B, LIU W X, et al. Fabrication of boehmite fiber-reinforced silica aerogels and their performances[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, 43(11): 108-116 (in Chinese).
- [11] 谭 僊, 杨 穆, 高鸿毅, 等. 纤维复合二氧化硅气凝胶材料的制备[J]. 功能材料, 2014, 45(16): 16139-16142.
TAN X, YANG M, GAO H Y, et al. Preparation of fiber reinforced silica composite aerogel[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(16): 16139-16142 (in Chinese).
- [12] LI Z, GONG L L, CHENG X D, et al. Flexible silica aerogel composites strengthened with aramid fibers and their thermal behavior[J]. Materials & Design, 2016, 99: 349-355.
- [13] 李思盈, 周 超. 海泡石纤维增强二氧化硅气凝胶的制备及性能[J]. 材料导报, 2024, 38(19): 26-34.
LI S Y, ZHOU C. Preparation and properties of sepiolite fiber enhanced silica aerogel[J]. Materials Reports, 2024, 38(19): 26-34 (in Chinese).
- [14] 吕红丽, 罗雨娟, 师建军, 等. 柔性增强二氧化硅气凝胶的研究进展[J]. 纺织学报, 2023, 44(8): 217-224.
LÜ H L, LUO L J, SHI J J, et al. Research progress in flexible reinforced silica aerogels[J]. Journal of Textile Research, 2023, 44(8): 217-224 (in Chinese).
- [15] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 纺织品 织物拉伸性能 第1部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法): GB/T 3923.1—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Textiles—Tensile properties of fabrics—Part 1: determination of maximum force and elongation at maximum force using the strip method: GB/T 3923.1—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014 (in Chinese).
- [16] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 纺织品 生理舒适性 稳态条件下热阻和湿阻的测定(蒸发热板法): GB/T 11048—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Textiles—Physiological effects—Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test): GB/T 11048—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018 (in Chinese).

- [17] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 纺织品 远红外性能的检测和评价: GB/T 30127—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Textiles—Testing and evaluation for far infrared radiation properties; GB/T 30127—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014 (in Chinese).
- [18] 张家旋, 朱晓群. 光引发接枝聚合调控水凝胶表面疏水性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(2): 50-56.
ZHANG J X, ZHU X Q. Grafting of a hydrophobic layer on hydrogel surfaces via Type II photopolymerization[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2019, 46(2): 50-56 (in Chinese).
- [19] HE S, ZHANG X Q, WU X Y, et al. Theoretical study of heat transfer model of silica aerogel based on the porous structure of secondary particles[J]. Applied Thermal Engineering, 2024, 238: 121935.
- [20] GAO T, JELLE B P, GUSTAVSEN A, et al. Aerogel-incorporated concrete: an experimental study[J]. Construction and Building Materials, 2014, 52: 130-136.
- [21] NAZERAN N, MOGHADDAS J. Synthesis and characterization of silica aerogel reinforced rigid polyurethane foam for thermal insulation application[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 461: 1-11.
- [22] SACHITHANADAM M, JOSHI S C. High strain recovery with improved mechanical properties of gelatin-silica aerogel composites post-binding treatment[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(1): 163-179.
- [23] LINHARES T, PESSOA DE AMORIM M T, DURÃES L. Silica aerogel composites with embedded fibres: a review on their preparation, properties and applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(40): 22768-22802.
- [24] KIM S, SEO J, CHA J, et al. Chemical retreating for gel-typed aerogel and insulation performance of cement containing aerogel[J]. Construction and Building Materials, 2013, 40: 501-505.
- [25] 刘国熠, 刘元军, 赵晓明. SiO₂ 气凝胶含量对单层涂层柔性复合材料热防护性能的影响[J]. 纺织科学与工程学报, 2019, 36(1): 102-105.
LIU G Y, LIU Y J, ZHAO X M. Influence of SiO₂ aerogel content on the thermal protective performance of single-layer coating flexible composites[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2019, 36(1): 102-105 (in Chinese).
- [26] 赵红. SiO₂ 气凝胶/纤维复合隔热包装材料的制备及隔热机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.
ZHAO H. Study on the fabrication of SiO₂ aerogel/fiber composite insulation packing material and insulation mechanism[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2014 (in Chinese).

(上接第 4556 页)

- [30] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [31] OZAWA T. Nonisothermal kinetics of crystal growth from preexisting nuclei[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1984, 57(3): 639-643.
- [32] TIAN S, ZHOU M, SHEN H Y, et al. Low thermal expansion coefficient LAS glass-ceramics with petalite as the main crystal phase[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2025, 649: 123338.
- [33] LIU X F, ZHOU J J, ZHOU S F, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals[J]. Progress in Materials Science, 2018, 97: 38-96.
- [34] HALLMANN L, ULMER P, KERN M. Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, 82: 355-370.