纤维增强气凝胶复合材料高温结构转变及热稳定性研究

赵淑媛，董江龙，孙新杨
（哈尔滨工业大学 特种环境复合材料技术国家级重点实验室，哈尔滨 150080）

摘要：目的 研究高温受热条件下纳米复合隔热材料的结构转变特征及热稳定性。**方法** 采用扫描电镜、X 射线衍射仪、红外光谱仪及热重仪等检测方法。**结果** 纤维增强气凝胶材料从室温到 650 ℃存在连续的质量损失，从室温到放热前，质量损失为 1.66%；365 ℃开始出现放热，温度升至 398 ℃时达到峰值，整个放热过程对应质量损失约为 1.3%；从 435 ℃放热结束开始到 650 ℃的质量损失为 1.46%。经过 400 ℃热处理后，试样比表面积从 268 m^2/g 增加到 437 m^2/g；当试样热处理温度达到 600 ℃时，试样的比表面积明显随之降低至 198 m^2/g。**结论** SiO_2 气凝胶复合材料以无定形结构为主，存在少量的二氧化钛晶体。在 400 ℃左右，SiO_2 气凝胶结构中硅甲基 Si—CH_3 发生氧化，产生明显的放热峰，之后硅羟基 Si—OH 之间发生缩聚反应，使 600 ℃热处理后气凝胶中 Si—O—Si 网络骨架强度有所提高。未处理的纤维增强气凝胶材料试样上气凝胶纳米颗粒构成的块体较为良好地包裹在玻璃纤维表面，而经过 600 ℃的高温热处理 1 h 后，块体气凝胶脱离了光滑的纤维表面，气凝胶纳米粒子发生收缩，致使材料比表面积下降。

关键词：纤维增强气凝胶复合材料；热稳定性；红外光谱分析；氧化；比表面积
DOI：10.7643/ issn.1672-9242.2020.01.010
中图分类号：TJ04 **文献标识码：**A
文章编号：1672-9242(2020)01-0058-05

Structural Changes and Thermal Stability of Fiber Reinforced Aerogel Composites

ZHAO Shu-yuan, *DONG Jiang-long*, *SUN Xin-yang*
(National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

ABSTRACT: The paper aims to study the structure transformation characteristics and thermal stability of the heat insulation material -nano composite at high temperature. In this work, inspection methods such as SEM, XRD, FTIR and TGA were adopted. Fiber reinforced aerogel materials from room temperature to 650 ℃ had the quality of the continuous mas loss. From room temperature to the front of the heat, its mass loss was 1.66%; the heat release began at 365 ℃ heat, and reached the peak at 398 ℃. The quality loss in the whole exothermic process was about 1.3%; the mass loss from 650 ℃ to 435 ℃ h was 1.46%. After heat treatment at 400 ℃, the sample specific surface area increased from 268 m^2/g to 437 m^2/g; when the heat treatment

收稿日期：2019-10-26；**修订日期：**2015-04-15
Received：2019-10-26；**Revised：**2015-04-15
基金项目：装备预研重点实验室基金（JZ20180035）；国防基础科研计划（JZ20180032）
Fund：Equipment Pre-research Fund of Key Laboratory (JZ20180035); The Base of National Defense Scientific Research Plan (JZ20180032)
作者简介：赵淑媛（1980—），女，河北人，博士，讲师，主要研究方向为高速飞行器热防护材料与结构设计、表征与评价。
Biography：ZHAO Shu-yuan (1980—), Female, from Hebei, Ph.D., Lecturer, Research focus: high speed flight vehicle thermal protection materials and structure design, characterization and evaluation.

temperature of the sample reached 600 ℃, the specific surface area of the sample obviously decreased to 198 m^2/g accordingly. The results showed that the silica aerogel composite maintain amorphous structure, and small amount of titanium dioxide exists in crystalline form. At 400 ℃, Si—CH_3 in silica aerogel is oxidized, leading to apparent exothermic peak. Then, polycondensation reaction occurs between Si—OH, increasing the network frame strength of Si—O—Si in aerogel after heat treatment at 600 ℃. The glass fibers are better covered with silica aerogel agglomerates for the as-received samples. However, after 1 h heat treatment at 600 ℃, a large proportion of aerogel blocks are fell off from the smooth surface of fibers. The shrinkage of aerogel nanoparticles results in a decrease in the specific surface area of the composite materials.

KEY WORDS: fiber reinforced aerogel composites; thermal stability; FTIR; oxidation; specific surface area

纤维增强气凝胶复合材料由三维网络状的纳米气凝胶颗粒、增强纤维和部分遮光剂组成，该材料独特的纳米颗粒堆积结构及多物相功能组元使得气凝胶中气相对流、气/固传导和辐射传热受到极大的抑制，使材料表现出优良的隔热效能，在具有严格空间、质量和隔热性能限制的航空航天武器装备热防护领域具有举足重轻的优势[1-3]。在材料的服役过程中，高温受热会使材料内部发生一系列的物理化学反应，如物理吸附水或残留溶剂的蒸发和分解、气凝胶的缩聚和脱水以及有机基团的氧化[4-12]。极端的高温作用会使气凝胶纳米粒子发生烧结和收缩，破坏其纳米级粒子及孔结构，进而导致隔热性能和使用寿命大幅下降，从而显著影响气凝胶复合隔热材料的隔热效果及服役安全性。文中采用扫描电镜（SEM）、X 射线衍射分析（XRD）、红外光谱分析（FTIR）及差热/热重分析（TG/DSC）等分析检测手段，对气凝胶纳米复合隔热材料热诱导结构转变及热稳定性进行实验表征，揭示材料不同受热阶段微观结构的演变机制及规律。

1　实验

实验材料为商用玻璃纤维增强氧化硅气凝胶复合材料，其中氧化硅气凝胶的质量分数为 35%~55%，玻璃纤维的质量分数为 35%~55%，内含 0.1%~5%的二氧化钛作为遮光剂，来抑制材料内的高温辐射传输。材料的最大应用温度为 650 ℃，名义密度为 200 kg/m^3。采用高温马弗炉对试样进行热处理，在 200、400、600 ℃热环境中分别处理 1 h 后，观察材料的微观结构转变及形貌的变化。

采用日本 D/max2200 X 射线衍射仪分析试样的晶态结构，Cu Kα 射线，管电压为 40 kV，管电流为 30 mA，扫描速度为 0.02° s^{-1}，扫描范围为 10°~90°。采用 KBr 压片法，利用 Nicolet Avatar360 傅立叶变换红外光谱研究热处理前后试样的化学结构组成信息，测试的波数范围为 4000~400 cm^{-1}。采用德国耐驰公司的 STA 449 F3 综合热分析仪研究气凝胶复合材料在程序升温下的热重行为，在空气气氛下，升温速率为 10 K/min，测试温度范围为室温到 923 K。采用热天平记录材料质量随温度的变化，进而探讨其在该过程中所发生的反应特征及相关机理。采用日本 Hitachi-SU800 扫描电子显微镜观察热处理前后纤维增强氧化硅气凝胶材料的微观形貌。采用 ASAP 2020 全自动比表面积分析仪测量气凝胶复合材料试样热处理前后的比表面积及孔径分布。

2　结果及讨论

2.1　高温热处理对试样结构组成的影响

纤维增强纳米多孔 SiO_2 气凝胶材料在不同热处理温度下的 XRD 谱如图 1 所示。可以看出，玻璃纤维增强氧化硅气凝胶复合材料试样热处理前后都有一个较宽的衍射峰包，表明纳米多孔 SiO_2 气凝胶复合材料以无定形结构为主。在 2θ 为 27°左右的峰为二氧化钛的特征峰，200~600 ℃的热处理对材料的晶态和非静态结构组成无明显影响。

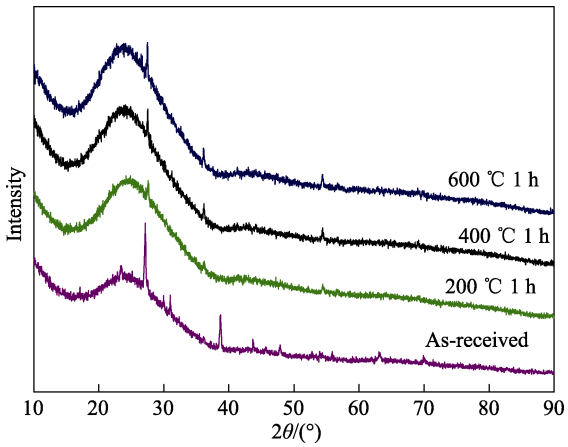


图 1　纤维增强气凝胶复合材料试样热处理前后 XRD 图谱
Fig.1　XRD curves of fiber reinforced aerogel composite samples before and after heat treatments

不同温度热处理后，所得 SiO_2 气凝胶复合材料红外光谱如图 2 所示。热处理前后的试样中，在 1089~1093 cm^{-1}、797~802 cm^{-1}、460~463 cm^{-1} 处均有吸收峰。这些吸收峰分别对应 Si—O—Si 的不对称伸缩振动、对称伸缩振动、弯曲伸缩振动吸收峰，

且三峰随着热处理温度的升高逐渐变尖锐。这表明 SiO_2 气凝胶材料主要由 Si—O—Si 键组成，在高温处理后，有机基团氧化缩合使硅氧网络不断扩大和加强[13]。1622~1632 cm^{-1} 和 3431 cm^{-1} 附近出现的吸收峰分别代表气凝胶内—OH 的弯曲振动和反对称伸缩振动[14]。该吸收峰可能来自于气凝胶微纳米粒子表面吸附的 Si—OH 基团，也可能来自于氢氧键合水分子中的—OH 键。由于气凝胶较高的比表面积，且测试过程很难避免与空气接触，说明气凝胶纤维复合材料经历了 600 ℃高温热处理也难免在气凝胶材料微纳米孔隙内存有水分子。由室温及 200 ℃热处理 FTIR 图谱可见，2926~2963 cm^{-1} 的一系列吸收峰是 Si—CH_3 基团中 C—H 的对称伸缩振动引起的；1256、849 cm^{-1} 附近出现的吸收峰分别是 Si—CH_3 的弯曲振动和反对称伸缩振动引起的[15]。Si—CH_3 基团的存在，说明气凝胶是在疏水处理后骨架表面接上了硅甲基。当热处理温度增加到 400 ℃以上时，1256、849 cm^{-1} 附近出现的吸收峰消失，表示 Si—CH_3 被氧化了。温度高于 400 ℃试样在 1622~1632 cm^{-1}、3431 cm^{-1} 附近逐渐出现峰强，说明 SiO_2 气凝胶加热到 400 ℃以上时有—OH 基团形成。同时，热处理温度增加到 400 ℃时，在 941~962 cm^{-1} 处 Si—OH 基团的伸缩振动吸收峰逐渐变尖锐[16]。当热处理温度为 600 ℃时，吸收峰减弱，可能是硅羟基（Si—OH）之间发生了缩聚反应，减少了硅羟基的含量。该结论将结合热重-差示扫描测试结果进一步得到印证。

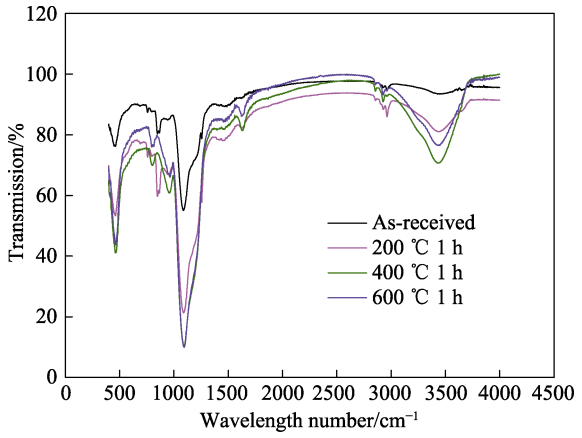


图 2　纤维增强气凝胶复合材料试样热处理前后 FTIR 图谱
Fig.2　FITR spectra of fiber reinforced aerogel composite samples before and after heat treatments

氧化硅纤维增强气凝胶复合材料在空气中的热重-差示扫描曲线如图 3 所示。由热重-差示扫描曲线可以发现，纤维增强气凝胶材料从室温到 650 ℃存在连续的质量损失。将质量损失按放热峰前后分为三阶段：第一阶段是从室温到放热前，质量损失为 1.66%，主要是由于气凝胶表面吸附水、可能存在的微量乙醇以及改性剂物质（如正己烷、丁醇、三甲基氯硅烷等）的挥发。第二阶段从 365 ℃开始出现放热，温度升至 398 ℃时达到峰值，整个放热过程对应质量损失约为 1.3%。这是由于 SiO_2 气凝胶结构中硅甲基 Si—CH_3 氧化，发生断裂，形成硅羟基 Si—OH 放出热量[17]。具体反应如式（1）所示：

$$\equiv Si—O—Si—(CH_3)_3(s)+O_2(g)\rightarrow\equiv Si—O—Si—(OH)_3(s)+CO_2(g)+H_2O(g) \quad (1)$$

第三阶段从 435 ℃放热结束开始到 650 ℃的质量损失为 1.46%，DSC 曲线没有出现明显吸热或放热峰。在该过程中，硅羟基 Si—OH 之间发生缩聚反应[18]，具体如式（2）所示：

$$\equiv Si—OH+HO—Si(s)\equiv\rightarrow\equiv Si—O—Si\equiv(s)+H_2O(g) \quad (2)$$

气凝胶中 Si—O—Si 网络骨架结构的增加，可导致气凝胶热处理后强度有所提高，但是更高温度热处理则可能会导致 SiO_2 气凝胶发生烧结或者体积收缩，比表面积急剧下降。

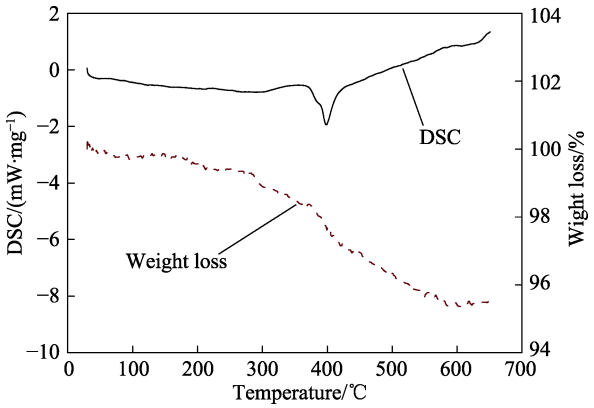
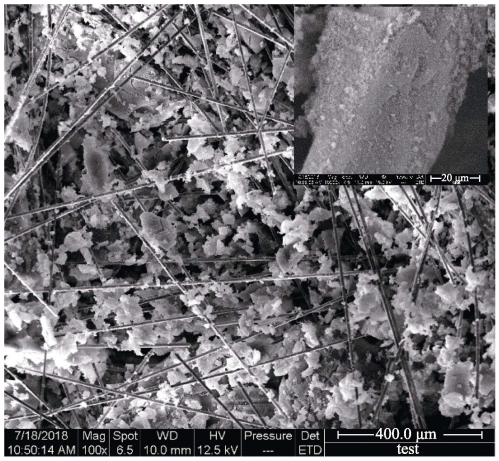


图 3　纤维增强气凝胶复合材料试样热重-差示扫描曲线
Fig.3　TG/DSC curves of fiber reinforced aerogel composite samples

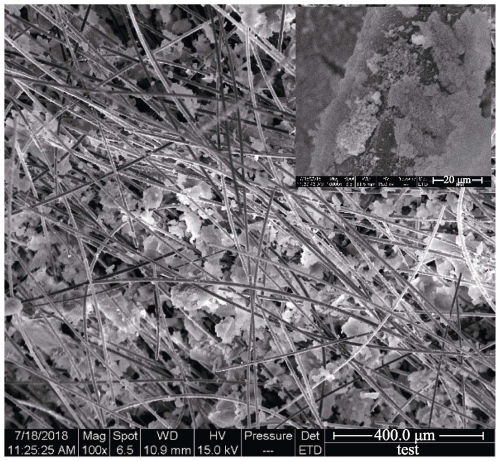
2.2　高温热处理对试样形貌及比表面积的影响

热处理前后纤维增强氧化硅气凝胶材料的微观形貌扫描照片如图 4 所示。由图 4 可见，气凝胶由许多纳米级微小颗粒构成的团簇网络多孔结构组成，且颗粒大小比较均匀，孔洞分布较为均匀，气凝胶纳米颗粒构成的块体较为良好地包裹在氧化硅纤维表面。经过 600 ℃的高温热处理 1 h，吸附在玻璃纤维表面的块体气凝胶逐渐脱离光滑的纤维表面。对热处理前后试样的比表面积进行测定，见表 1。结果表明，经过 400 ℃热处理后，试样比表面积从 268 m^2/g 增加到 437 m^2/g。主要是由于 400 ℃的热处理温度处在两种试样的放热温度区间内，在该温度区间内，气凝胶表面残余的有机基团逐渐氧化转变为新的硅羟基，相连的羟基随后发生缩聚反应，形成新的硅氧硅键，构成了新的多孔网络结构，促使比表面积增大。当试样热处理温度达到 600 ℃时，试样的比表面积明显随之降

低至 198 m^2/g。由于气凝胶的高比表面积使其具有高的本征表面能驱动力，因此在升高温度时，SiO_2 气凝胶通过降低其比表面积使得表面自由能最小化，以达到稳定状态，而比表面积的降低是通过孔洞的收缩和颗粒的长大来实现的。高温热处理后，气凝胶颗粒的表面能增加，从而使得其表面曲率增大，相邻的颗粒逐渐融合，形成更大的粒子团簇。从 SEM 图上可以看到，600 ℃的高温热处理后，一部分多孔结构发生收缩或坍塌，致使两种纤维增强氧化硅气凝胶的比表面积降低。



a 未处理



b 热处理后

图 4　纤维增强气凝胶复合材料试样热处理前后的 SEM 图

Fig.4　SEM pictures of the as-received sample (a) and 600 ℃ heat treated sample (b) of fiber reinforced aerogel composite

表 1　纤维增强气凝胶复合材料试样热处理前后比表面积和孔尺寸

Tab.1　Specific surface areas and pore size of fiber reinforced aerogel composite samples before and after heat treatment

试样	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔尺寸/nm
未处理	268	6.83
200 ℃处理 1 h	230	6.62
400 ℃处理 1 h	437	6.76
600 ℃处理 1 h	198	6.60

3　结论

本研究对热处理前后纤维增强气凝胶复合材料试样的形貌、结构、组成进行了实验表征，结果表明，玻璃纤维增强 SiO_2 气凝胶复合材料以无定形结构为主，存在少量的二氧化钛晶体。在 TG/DSC 曲线上，365~435 ℃温度区间内出现明显的放热峰，对应于 SiO_2 气凝胶结构中硅甲基基团 Si—CH_3 的氧化，之后硅羟基 Si—OH 之间发生缩聚反应，使 600 ℃热处理后气凝胶中 Si—O—Si 网络骨架强度有所提高。未处理的纤维增强气凝胶材料试样上气凝胶纳米颗粒构成的块体较为良好的包裹在玻璃纤维表面。400 ℃热处理试样由于气凝胶表面残余的有机基团逐渐氧化转变为新的硅羟基，相连的羟基随后发生缩聚反应，形成新的硅氧硅键，构成了新的多孔网络结构，使其比未处理试样的比表面积增大。600 ℃高温热处理后，试样块体气凝胶脱离了光滑的纤维表面，部分气凝胶纳米粒子发生收缩，致使材料比表面积下降。

参考文献：

[1] FESMIRE J E. Aerogel Insulation Systems for Space Launch Applications[J]. Cryogenics, 2006, 46: 111-117.

[2] HENGEVELD D W, MATHISON M M, BRAUN J E, et al. Review of Modern Spacecraft Thermal Control Technologies[J]. HVAC & R Res, 2010, 16: 189-220.

[3] EVANS O R. Aerogel Insulation for the Thermal Protection of Venus Spacecraft[R]. NASA SBIR 2005 Solicitation, 2005.

[4] MAH S K, CHUNG I J. Effects of Dimethyldiethoxysilane Addition on Tetraethylorthosilicate Sol-Gel Process[J]. J Non-Cryst Solids, 1995, 183(3): 252-259.

[5] WAGH P B, INGALE S V. Comparison of Some Physico-Chemical Properties of Hydrophilic and Hydrophobic Silica Aerogels[J]. Ceram Int, 2002, 28(1): 43- 50.

[6] NAYAK J P, BERA J. Preparation of Silica Aerogel by Ambient Pressure Drying Process Using Rice Husk Ash as Raw Material[J]. Trans Indian Ceram Soc, 2009, 68(2): 91-94.

[7] HE F, ZHAO H, QU X, et al. Modified Aging Process for Silica Aerogel[J]. J Mater Process Technol, 2009, 209(3): 1621-1626.

[8] JYOTI L G, RAO A V, UZMA K H B. Hydrophobic and Low Density Silica Aerogels Dried at Ambient Pressure Using TEOS Precursor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 471(1-2): 296-302.

[9] RAO A V, KULKARNI M M. Hydrophobic Properties of TMOS/TMES-based Silica Aerogels[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 1667-1677.

[10] GUO Y Q, WANG H, ZENG L K. SiO_2 Aerogels Pre-

pared by Ambient Pressure Drying with Ternary Azeotropes as Components of Pore Fluid[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 428: 1-5.

[11] ZHOU T, CHENG X D, PAN Y L, 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.

[12] SILIGARDI C, MISELLI P, FRANCIA E, et al. Temperature-induced Microstructural Changes of Fiber-reinforcedsilica Aerogel (FRAB) and Rock Wool Thermal Insulation Materials: A comparative Study[J]. Energy and Buildings, 2017, 138: 80-87.

[13] CASU M, CASULA M F, CORRIAS A, et al. Textural Characterization of High Temperature Silica Aerogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 315(1-2): 97-106.

[14] NAYAK J P, BERA J. Preparation of Silica Aerogel by Ambient Pressure Drying Process Using Rice Husk Ash as Raw Material[J]. Trans Indian Ceram Soc, 2009, 68(2): 91-94.

[15] GAO Q. Nano-Porous Silica, Aluminia Aerogels and Thermal Super-insulation Composites[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.

[16] ZONG S, WEI W, JIANG Z, et al. Characterization and Comparison of Uniform Hydrophilic/Hydrophobic Transparent Silica Aerogel Beads: Skeleton Strength and Surface Modification[J]. RSC Adv, 2015(5): 55579-55587.

[17] DORCHEH A S, ABBASI M H. Silica Aerogel: Synthesis, Properties and Characterization[J]. J Mater Process Technol, 2008, 199: 10-26.

[18] MATYÁŠ J, ROBINSON M J, FRYXELL G E. The Effect of Temperature and Uniaxial Pressure on the Densification Behavior of Silica Aerogel Granules[J]. The American Ceramic Society, 2012, 33: 121-132.