

生物质基气凝胶的阻燃性能研究进展

向一夫 杨芷欣 张琳琳 姜宛彤 张洪涛 房美琦

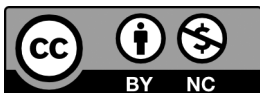
沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳

摘要 | 随着全球对可持续发展的重视, 环保和可持续的生物可再生资源开发逐渐成为焦点。生物质气凝胶, 作为一种新型多孔材料, 不仅具备传统气凝胶的卓越特性, 如高机械强度、低密度、高孔隙率和大比表面积, 而且还具有来源广泛、无毒、生物兼容和可生物降解等独特优点。然而, 由于生物质材料表面富含亲水性基团, 容易吸水, 导致气凝胶结构破坏和力学性能降低, 这对其实际应用稳定性造成影响。为此, 近年来致力于对生物质气凝胶进行改性和复合处理, 并深入研究了改性机制, 取得了显著成果。本文从阻燃隔热的角度, 综述了几种常见生物质气凝胶通过与聚合物、无机物复合, 制备新型抗阻燃材料, 并对其在阻燃领域的应用前景进行了展望, 旨在为制备具有优良应用稳定性的新型生物质气凝胶材料提供新思路。

关键词 | 生物质气凝胶; 阻燃隔热材料; 阻燃机理

Copyright © 2024 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



通讯作者: 向一夫, 沈阳理工大学环境与化学工程学院在读研究生, 研究方向: 材料化工安全工程。

文章引用: 向一夫, 杨芷欣, 张琳琳, 等. 生物质基气凝胶的阻燃性能研究进展 [J]. 环境与资源, 2024, 6 (3): 33-41.

<https://doi.org/10.35534/er.0603004>

1 引言

气凝胶是一种由纳米级颗粒或聚合物分子链构成的轻质三维多孔材料，可以来源于有机、无机或混合物的前体。通过调控化学成分、纳米结构参数和一系列处理步骤，可以得到干燥的多孔结构或颗粒形式。这种材料通常是通过溶胶-凝胶过程和不同的干燥技术制成，是目前受到广泛关注的创新材料之一。它的特点包括高孔隙度、高比表面积、极低密度等，同时具备耐高温、低热导率、高吸附性和高绝缘性等性能。然而，其较差的力学性能限制了它在轻型工程材料和机械设备等关键领域的广泛应用。

生物质气凝胶因为其大分子结构中的多羟基特性，在燃烧过程中具有较高的成炭率。生物大分子与聚合物基质的相容性较好，可以提高聚合物的阻燃性和力学性能；同时，由于生物基材料的大分子结构，它们不易水解，也不会迁移到基体表面，优化了传统无机气凝胶易碎的缺点，而且还有助于解决有机气凝胶存在的环境污染、循环利用困难等问题。本文主要提供了近期不同类型生物质气凝胶的阻燃性能以及制备方法进行展开；并对生物质气凝胶在阻燃隔热的进展进行综述。

2 生物质气凝胶

2.1 纤维素气凝胶

纤维素气凝胶因其来源丰富、生物相容性好、结构可调控等优点，受到了广泛的重视。由于纤维素的多层次结构，从高分子到纳米/微纤维，推进了一系列跨尺度的材料合成，拓展了应用范围。但是，该类材料依然存在着结构不稳定和高温稳定性差等问题。近年来发展起来的纤维素基复合气凝胶因其结构可调控，与有机、无机组分协同作用等优点，表现出极大的应用前景。

何亮^[1]等以廉价环保的微晶纤维素 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 为阻燃剂，以去离子水为溶剂，以硼酸为催化剂，以廉价、环保的微晶纤维素为原料，通过对共水解反应的调控，获得具有优异隔热、阻燃效果的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /纤维素复合气凝胶。

Al_2O_3 - SiO_2 溶胶质量分数越高,其孔隙越小,由原来的蜂窝状到三维的多孔网状结构。在以体积分数为2:10的情况下, Al_2O_3 - SiO_2 溶胶的热分解温度达到205.21℃,最大持留率为35.191%。结果表明,该阻燃剂具有较高的阻燃性能和较强的抗火性能,在11秒内达到127.13 kW/m²。时吉磊^[2]在纤维素纳米纤维(CNF)上引入二硅烷偶联剂(BTMSE),将其与纤维素纳米纤维(CNF)共价交联,制备出微米尺度多孔柔性绝热纤维,其具有高达98.15%的孔隙率。共价交联使气凝胶具有500倍于其本身质量的能力,经200次压缩后,其应变损耗只有9.7%;该材料具有密度小、交联网状及多孔性等特点,热导率仅为0.032 W·m⁻¹·K⁻¹,且具有较高的热导率。压缩变形达到60%以后,热导率提高幅度小于1%。本项目的研究成果可望在严酷的环境中应用。陈艳果^[3]等人利用氧化石墨烯(GO)的阻隔性及催化成炭性能,采用冻干法制备出高阻燃性能的木质素/氧化石墨烯(GO)复合材料。氧化石墨烯能很好地均匀地分布于纤维素中,能在纤维素中形成规整的三维多孔气凝胶结构;氧化石墨烯与纤维素间存在氢键作用;当添加量达到最佳时,燃烧率由5.67 m·m·s⁻¹降至0.57 m·m·s⁻¹;与纯碳纤维气凝胶相比,氧化石墨烯阻燃纤维气凝胶的峰值释放率下降57.7%,总热释放量显著下降,表现出良好的阻燃效果;氧化石墨烯气凝胶比纯的纤维素气凝胶具有更高的致密性;氧化石墨烯使残炭石墨化度增加;利用氧化石墨烯的物理阻隔作用及催化生成碳的特性,在提高炭残留量的同时,还可增强炭的致密性和石墨化度,实现对纤维素气凝胶的高效阻燃。

2.2 壳聚糖气凝胶

壳聚糖气凝胶具有密度小、孔隙率高、比表面大等优点,是一种新型的轻质材料。在隔热、吸附、载体、生物医学等方面有着广泛的应用前景。壳聚糖气凝胶具有原料来源广,环境负荷低,保温效果好等特点。然而,该类材料仍然存在凝胶活性低、孔结构立体性差、微观结构难以调控以及超临界条件下材料收缩过度等问题,限制了其在阻燃隔热领域中的实际应用。

针对上述问题,探索通过与聚合物、无机物等结合在一起的新型材料设计策略。Deng^[4]等将壳聚糖(CS)和羟基磷灰石纳米线(HAP)进行植酸交联,再

经冻干处理,制得一种新型的复合气凝胶。其最大压缩强度可达1.13MPa,弹性模量可达0.67 MPa。CS/HAP (0.5) 复合气凝胶的热导率达到 $0.03921 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外,该复合材料还具有良好的阻燃效果,与CS相比,其燃烧释放热量(HRR)和总释放热量(THR)均明显较低,分别为 $35.2 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $3.7 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$,而CS则为 $169.6 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $5.4 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。同时,总烟释放量(TSR)也很小,只有 $0.4 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ 。崔红丽^[5]等在均相磷酸/乙酸溶液中合成了磷酸基取代度高的磷酸化壳聚糖(PCS),通过冻融法、冷冻干燥法,制得了阻燃性能优良的PCS气凝胶。其中,PCS气凝胶的极限氧指数超过80%,其UL-94检测为V-0。峰值放热率下降91.2%,总放热率下降73.0%。抗压强度为0.55MPa,压缩模量下降至1.72 MPa。这是因为在磷酸化反应中PCS的平均相对分子质量下降所致。其导热率比CS-4 ($0.032 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)稍高。阻燃PCS气凝胶具有与其它生物质基气凝胶相近的导电性能,但比无机隔热材料($0.05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)低得多。本项目拟采用易溶、酯化、定向冷冻干燥、焙烧等方法,制备出一种密度为 0.005 g cm^{-3} 的壳聚糖基3D多级孔碳气凝胶。罗振涛^[6]等通过易溶、酯化、定向冷冻干燥和煅烧等步骤,构建了低密度 0.005 g cm^{-3} 的壳聚糖衍生的三维分层多孔碳气凝胶。利用该制备方法的优点,成功制备了粘性溶液前驱体,并获得了高孔隙度(孔隙率为92.51%)的微尺度(平均孔径为 $79.35 \mu\text{m}$)结构。三维碳气凝胶具有丰富的低导热空气和高导电性的骨架结构,具有出色的红外隐身性能。当将样品放置在60℃的加热平台上时,上表面温度在0 s – 150 s内从29.9℃略微增加到33.1℃,这与商业隔热材料相当。结合其极低的导热系数 $0.0933 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,显然样品具有良好的绝热性。

2.3 木质素气凝胶

木质素气凝胶是一种具有多种优异性能的材料,具有良好的隔热性、阻燃性和机械性能。通过结合木质素和其他生物基材料,可获得各项性能都提升的生物基气凝胶。岑秋兰^[7]等制备了导热系数低、力学性能强、耐火性能优异的全生物基气凝胶(SA/LS/PA气凝胶)。由于木质素的三维网络结构和生物相容性以及海藻酸盐溶液在温和酸性环境下的凝胶性,S3L3PA0.5气凝胶的压缩模量为8.44

MPa, 比S3气凝胶高约30倍。S3PA0.5气凝胶的导热系数为 $0.037 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这是由于气凝胶的内部交联效应, 随着植酸的加入而显著增强, 使孔径更小。木质素的加入提高了气凝胶的密度, 提高了固体传导的效果, 使热导系数提高到 $0.047 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。相比文献报道的绝缘材料, SA/LS/PA气凝胶的导热系数低于PU泡沫和其他气凝胶, 总体而言, SA/LS/PA气凝胶导热系数低, 隔热性能优异。谭振荣^[8]等通过自上而下的定向冷冻方法, 引入具有聚苯丙烷结构的同源木质素作为结构增强剂, 构建具有三维互联结构的木质素/纤维素气凝胶(LCMA), 其压缩模量提高了2036%, 吸油能力提高了8~12倍。此外, 通过将定向的多边形结构与柔性硅烷链结合, 制备出了具有超弹性的疏水气凝胶, 具有优异的抗压缩疲劳性能和超疏水性(WCA=168°)。由于其独特的孔隙设计和表面形态控制, 制备的气凝胶在非混相油水分离和油包水乳液分离中表现出优异的性能。由于超低密度($8.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)和高孔隙率(98.87%), 所制得的气凝胶具有低导热系数($0.02565 \pm 0.0024 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 具有潜在的保温应用潜力。樊琪^[9]等基于乙二醇稳定木质素/硅氧烷胶体, 通过水诱导的自组装和原位矿化, 制备了一种具有可调节多级微/纳米结构和任意可加工性的超强硅矿化木质素纳米复合气凝胶(LigSi)。LigSi其高比模量达到 376.3 kN kg^{-1} , 可承载超过自身重量5000倍的荷载而无明显变形。该气凝胶不仅具备优良的抗湿保温能力(导热系数约 $0.04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相对湿度为33–94%)、在1200℃高温下不会发生燃烧、近红外光吸收率约为9%、固有的自清洗/超疏水特性(158° WCA)。这些优越的特性使得它非常适合于各种极端环境。

2.4 淀粉气凝胶

淀粉气凝胶可以糊化、冻干等制备方式对其颗粒织态进行破坏, 具由低成本和低密度, 应用价值高。但化学未交联淀粉气凝胶抗极性溶剂性能差, 且其多孔结构易塌缩导致难有效调控其微观结构。为克服上述问题, 王一新^[10]等通过一种方便、节能的冷冻干燥方法制备了KGM/淀粉基气凝胶。淀粉的加入可以显著增强气凝胶的机械强度, 麦秸能够增强KGM/淀粉基气凝胶的保温性能, 是因为麦秸特殊的空腔结构影响了气凝胶的孔隙结构, 减小了孔隙大小, 使其

具有最低的导热系数 ($0.04641 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 和良好的热稳定性。气凝胶的导热系数为, Yan-Wen Zhao^[11] 等通过将纤维素纳米纤维 (CNFs) 引入淀粉/粘土体系来制造无裂纹且隔热的气凝胶。制备的CNF/淀粉/粘土气凝胶由于含有丰富的羟基、高长径比和优异的机械强度, 具有较强的抗裂性和抗压强度, 使淀粉含量从4%降低到2%, 同时在冷冻过程中保持气凝胶的完整性。该气凝胶的密度和导热系数分别从 0.12 g/cm^3 和 $0.0483 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 显著降低到 0.05 g/cm^3 和 $0.0415 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。通过戊二醛的进一步交联, CNF/淀粉/粘土气凝胶表现出更好的抗湿性、形状恢复和热稳定性。该方法用途广泛, 成本效益高, 为大规模生产保温用冻干粘土气凝胶提供了思路。史少坤^[12] 等以天然豌豆淀粉为主要底物, 采用冷冻干燥法制备淀粉基复合气凝胶, 制备了具有较高力学性能和耐火性能的环保型气凝胶。将豌豆淀粉与聚乙烯醇 (PVA) 进行连续糊化/溶解, 循环冻融形成前驱体水凝胶, 再用硼砂水溶液处理, 得到相应的水凝胶。硼砂处理不仅使气凝胶具有较高的力学性能, 而且使气凝胶具有阻燃性能。最终形成的气凝胶具有较高的抗压性, 最大比压模量为 44 MPa , 屈服强度为 665 kPa , 这是由于形成了多交联的杂化网络。气凝胶的最大极限氧指数 (LOI) 超过34%。硼砂处理后的峰值放热率、放热容量和总放热量分别下降74.5%、76.2%和73.8%。制备的气凝胶具有良好的热稳定性和绝热性。良好的性能有利于实际应用。

3 结论与讨论

由于生物质气凝胶组成成分低碳环保、可循环利用、机械强度较高等特点, 使得其具有较高的机械强度和较高的机械强度, 且其表层及内部含有丰富的活性官能团, 为其功能性修饰开辟了新途径。通过多种疏水性硅烷和阻燃剂对生物质气凝胶进行复合改性, 并通过物理和化学改性提高其疏水性和阻燃能力。基于这些活性基团的改性也为进一步制备多功能化的生物基气凝胶提供思路, 使得在电磁屏蔽、吸能缓冲和吸附净化等领域的运用得以提升。然而, 目前生物质气凝胶的规模化生产及在各种环境中的使用仍面临着许多问题与限制。不同基材的气凝胶的制作差异化以及其柔韧性、可压缩性等仍需提高。为实现高性能多功能化的生物质气凝胶在未来规模化应用和各个领域的应用, 还

需采取多种措施取得生物质气凝胶的优化。

参考文献

- [1] 何亮, 邱宇洪, 周立春, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /纤维素复合气凝胶的制备及其阻燃性能[J]. 电子元件与材料, 2024, 43(2): 169-175.
- [2] 时吉磊, 唐春霞, 付少海, 等. 柔韧隔热纤维素基气凝胶制备与性能[J]. 纺织学报, 2024, 45(4): 8-14.
- [3] 陈艳果, 李志伟, 李小红, 等. 纤维素/氧化石墨烯复合气凝胶的制备及其阻燃性能研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(1): 33-39.
- [4] Deng T, Li H, Li Y, et al. Environment friendly biomass composite aerogel with reinforced mechanical properties for thermal insulation and flame retardancy application[J]. Polymer Engineering Science, 2023, 63(12): 4084-4097.
- [5] Hongli C, Ningjing W, Xiaobing M, et al. Superior intrinsic flame-retardant phosphorylated chitosan aerogel as fully sustainable thermal insulation bio-based material[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023(207): 110213.
- [6] Zhentao L, Gu W, He J, et al. Sustainable chitosan derived 3D hierarchically porous carbon aerogel toward advanced infrared-radar compatibility[J]. Carbon, 2024(226): 119213.
- [7] Cen Q, Chen S, Yang D, et al. Full Bio-Based Aerogel Incorporating Lignin for Excellent Flame Retardancy, Mechanical Resistance, and Thermal Insulation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023(11): 4473-4484.
- [8] Z Tan, Chang Geun Yoo, D Yang. "Rigid-Flexible" Anisotropic Biomass-Derived Aerogels with Superior Mechanical Properties for Oil Recovery and Thermal Insulation[J]. ACS Applied Materials And Interfaces, 2023, 15(35): 42080-42093.
- [9] Qi Fan, Rongxian Ou. Water-Induced Self-Assembly and In Situ Mineralization

- within Plant Phenolic Glycol-Gel toward Ultrastrong and Multifunctional Thermal Insulating Aerogels [J] . ACS Nano 2022, 16 (6) : 9062–9076.
- [10] Xiao, Jiang, Fatang, et al. Thermal conductivity, structure and mechanical properties of konjac glucomannan/starch based aerogel strengthened by wheat straw [J] . Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides, 2018 (197) .
- [11] Zhao Y, Tian M, Huang P. Starch/clay aerogel reinforced by cellulose nanofibrils for thermal insulation [J] . Cellulose, 2021, 28 (6) : 1–9.
- [12] Shi S, Jiang Y, Ji Q, et al. Multi-crosslinked, ecofriendly flame-retardant starch-based composite aerogels with high compression-resistance [J] . Polymer engineering and science, 2023, 63 (1) : 154–166.

Progress in the Study of Flame Retardant Properties of Biom Ass-based Aerogels

Xiang Yifu Yang Zhixin Zhang Linlin Jiang Wantong
Zhang Hongtao Fang Meiqi

*School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University,
Shenyang Liaoning*

Abstract: With the global emphasis on sustainable development, the development of environmentally friendly and sustainable bio-renewable resources has gradually become the focus. Biomass aerogel, as a new type of porous material, not only possesses the excellent characteristics of traditional aerogel, such as high mechanical strength, low density, high porosity and

large specific surface area, but also has the unique advantages of being widely sourced, non-toxic, biocompatible and biodegradable. However, as the surface of biomass materials is rich in hydrophilic groups, they are prone to absorb water, leading to the destruction of aerogel structure and the reduction of mechanical properties, which affects the stability of their practical applications. For this reason, in recent years, we have devoted ourselves to the modification and composite treatment of biomass aerogels, and have studied the modification mechanism in depth, and have achieved remarkable results. In this paper, from the perspective of flame retardant insulation, several common biomass aerogels are reviewed to prepare new flame retardant materials by compounding with polymers and inorganic materials, and the prospect of their application in flame retardant field is also prospected, aiming to provide new ideas for the preparation of new biomass aerogel materials with excellent application stability.

Key words: Biomass aerogel; Flame-retardant insulation material; Flame-retardant mechanism