引用格式：付仲议，邹丽清，罗忠，等.疏水性、高强度铝基气凝胶的原位制备与性能[J].材料工程，2026，54(7)：280-289.
FU Zhongyi，ZOU Liqing，LUO Zhong，et al.*In-situ* preparation and properties of hydrophobic high-strong aluminium-based aerogel[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(7)：280-289.

疏水性、高强度铝基气凝胶的原位制备与性能

付仲议[1]，邹丽清[2]，罗　忠[3*]，赵淑媛[4]，任彩霞[2]，黄柳英[2]，余煜玺[2*]
（1 中国航发湖南动力机械研究所，湖南 株洲 412002；
2 厦门大学 材料学院 福建省特种先进材料重点实验室，福建 厦门 361005；
3 海军工程大学 舰船与海洋学院，武汉 430033；
4 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：Al_2O_3气凝胶具有优异的耐高温性能而被用作高温隔热材料，特别是在1000 ℃以上的高温范围。但其表面亲水性使其容易吸收水蒸气，从而破坏骨架结构和降低隔热性能。为解决这一问题，首先以乙烯基三甲氧基硅烷（VTMS）为原料合成了聚乙烯基三甲氧基硅烷（PVTMS）烃链聚合物，然后以PVTMS和$Al(NO_3)_3·9H_2O$为前驱体，采用原位聚合的方法制备铝基气凝胶（AlPVSA）。该体系将聚乙烯链引入Al_2O_3骨架，通过调控有机组分含量实现了亲水性向疏水性的转变，获得高疏水性的AlPVSA，接触角最高为136.8°，进一步从表面能和表面粗糙度两方面分析AlPVSA的疏水变化机理。利用有机组分参与构成网络的特性，进一步提升了AlPVSA气凝胶的力学性能，当n(PVTMS/Al)=1时，压缩模量最大为3.9 MPa。在1200 ℃热处理后，高硅-聚乙烯链含量的AlPVSA易于形成莫来石相，导致更高的线性收缩（最大为53.8%）和破坏微观结构，降低热稳定性。

关键词：疏水性；氧化硅-氧化铝气凝胶；有机改性；原位聚合
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000530　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000530
中图分类号：TB333　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)07-0280-10

In-situ preparation and properties of hydrophobic high-strong aluminium-based aerogel

FU Zhongyi[1]，ZOU Liqing[2]，LUO Zhong[3*]，ZHAO Shuyuan[4]，REN Caixia[2]，
HUANG Liuying[2]，YU Yuxi[2*]
（1 AECC Hunan Aviation Powerplant Research Institute，Zhuzhou 412002，Hunan，China；2 Fujian Key Laboratory of Advanced Materials，College of Materials，Xiamen University，Xiamen 361005，Fujian，China；3 Ocean Engineering，Naval University of Engineering，Wuhan 430033，China；4 National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments，Harbin Institute of Technology，Harbin 150080，China）

Abstract：Al_2O_3 aerogels has been used as insulating materials in the high-temperature areas due to the excellent high-temperature resistance，especially at the temperatures above 1000 ℃. But the hydrophilicity of Al_2O_3 aerogels makes it easy to absorb water steam，damaging the skeleton and the thermal insulating performance. In this work，a polyvinyltrimethoxysilane（PVTMS）hydrocarbon chain polymer is synthesized with vinyltrimethoxysilane（VTMS）as the raw material to solve above problems. Then Al-polyvinyltrimethoxysilane aerogel（AlPVSA）is prepared by *in-situ* polymerization using PVTMS and $Al(NO_3)_3·9H_2O$ as precursors. The polyvinyl chain is introduced into the Al_2O_3 skeleton，and the transformation from hydrophilicity to hydrophobicity is realized by adjusting the content of organic components，where the maximum contact angle is up to 136.8°. The transformation mechanism is further studied based on the surface energy and roughness. The mechanical properties of AlPVSA are improved by participating in the network-formation of organic components，and the compression modulus is maximized

to 3.9 MPa when n(PVTMS/Al)=1. AlPVSA with high content silicon-polyvinyl chain is easy to form mullite phase after being heated at 1200 ℃, which lead to higher linear shrinkage (the maximum is 53.8%) and destruction of microstructure, resulting in thermal stability decrease.

Key words: hydrophobicity; silica-alumina aerogel; organic modification; *in-situ* polymerization

Al_2O_3气凝胶由于其自身的微观结构和物理化学特征，包括优化的纳米多孔结构(热传导受限)、优良的热稳定性和催化活性[1-2]，在高温隔热和催化领域已被广泛应用。相较于SiO_2气凝胶，Al_2O_3气凝胶凭借其优异的耐高温性能(1000 ℃以上)而被用作高温隔热材料[3]。但Al_2O_3气凝胶的亲水性导致其容易吸收水蒸气而破坏骨架结构，低固体骨架含量以及颗粒连接方式导致力学性能差[4-6]，这都影响Al_2O_3气凝胶的隔热性能。

气凝胶的亲水性是限制Al_2O_3气凝胶应用的主要因素，当前对气凝胶的疏水性研究主要集中在SiO_2气凝胶，Al_2O_3气凝胶的相关研究较少。气凝胶润湿性在一定程度上取决于表面能以及表面基团与水的相互作用[7]，包括偶极-偶极相互作用、氢键。水分子能与极性羟基形成较强的氢键，而与碳氟化合物、碳氢化合物形成较弱的分子间作用力，因此取代气凝胶表面的羟基是气凝胶疏水改性的基础。目前典型疏水改性方法包含两种，一种是接枝法，将凝胶浸渍在硅烷偶联剂中，改性剂与次级粒子表面的羟基缩聚，在其表面沉积[8-10]。由于接枝法是对形成后的凝胶改性，对粗糙度影响小，但表面沉积会影响其他性能。另一种方法是聚合法，有机硅氧烷与前驱体共水解形成溶胶，进一步缩合得到均一的凝胶[11-12]。这种方法溶胶-凝胶体系的水解-缩合动力学受有机硅氧烷的影响，微观结构变化较大。但共聚合方法步骤简便、不需要凝胶的后处理，可一步获得所需凝胶。由于铝前驱体、有机硅氧烷的动力学差异较大，二者共聚合形成杂化凝胶比较困难，因此Al_2O_3气凝胶的疏水改性一般采用接枝法，即凝胶浸渍[10]。

Al_2O_3气凝胶由颗粒连接形成网络，颗粒的连接方式以及低骨架含量导致其力学性能差[13]。有机聚合物强化骨架是提高气凝胶力学性能的有效策略，包括浸渍沉积及骨架中引入有机组分。此外，将气凝胶与纤维、晶须等宏观第二相复合得到气凝胶复合材料[14-16]，是更有效地提高材料力学性能的方法。本工作以乙烯基三甲氧基硅烷为原料合成聚乙烯基三甲氧基硅烷(polyvinyltrimethoxysilane, PVTMS)，进一步以PVTMS和$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$为前驱体，采用原位聚合的方法制备聚乙烯基改性的铝基气凝胶(Al-polyvinyltrimethoxysilane aerogel, AlPVSA)。AlPVSA通过将聚乙烯链引入Al_2O_3骨架，通过改变有机组分的含量调控AlPVSA的表面亲疏水性。同时，利用有机组分参与构成网络的特性，实现AlPVSA的力学性能提升。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$和乙烯基三甲氧基硅烷(vinyltrimethoxysilane, VTMS)，购于西陇科学有限公司；2,2-偶氮二异丁腈(azobisisobutyronitrile, AIBN)，购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；环氧丙烷(propylene oxide, PO)，购于安耐吉公司；无水乙醇(ethylalcohol, EtOH)，购于上海国药化学试剂公司；去离子水为实验室自制；所有化学试剂无需进一步处理。

1.2　PVTMS的制备

按照n(AIBN/VTMS)=0.1(摩尔比，下同)，将一定量的AIBN、VTMS加入到50 mL三口烧瓶。三口烧瓶中接冷凝管，并通氮气3 min，之后将反应装置放置于油浴锅中加热至110 ℃。4 h后，将溶液冷却至室温，然后将三口烧瓶放在150 ℃的真空干燥箱中2 h，除去多余的未反应的单体以及低聚物，冷却收集样品，得到透明液体PVTMS。

1.3　AlPVSA的制备

按照n(EtOH/PVTMS)=10，将PVTMS、EtOH混合均匀，得到P溶液。磁力搅拌下，$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$溶解在无水EtOH，得到$Al(NO_3)_3$溶液(质量分数为14%)。搅拌条件下，将P溶液加入$Al(NO_3)_3$溶液中混合均匀，n(Al/Si)分别设定为1、2、3、4。搅拌6 h后，将催化剂环氧丙烷加入其中，控制n(PO/Al)=6，使铝-硅混合溶胶进行溶胶-凝胶转变。然后通过超临界乙醇干燥的方法将凝胶放在高压釜中，密封后，向高压釜中通10 min氮气以除去内部空气。然后关闭出气口，向釜中预充N_2约2 MPa，然后升温至260 ℃(升温速度为1 ℃/min)以达到超临界状态，保温2 h后开始缓慢卸压，釜内的压力减至室压，冷却至室温后取出样品。不同Al/Si摩尔比的样品分别命名为AlPVSA1、AlPVSA2、AlPVSA3、AlPVSA4。

1.4　表征

采用扫描电子显微镜(SEM, GeminiSEM 300)对样品的微观结构进行表征(电压为5 kV)；采用座滴法

测量接触角(Kruss DSA20),液滴大小为 3 μL;以水、乙二醇作为探测液体,得到其在样品表面的接触角数值,选择扩展的 Fowkes 计算方法,由接触角值计算获得样品的表面自由能及其分量;采用全自动比表面积分析仪(Tristar Ⅱ 3020)表征气凝胶的孔结构;气凝胶的化学组成由傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS10)获得,波数为 400~4000 cm^{-1};采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific)分析气凝胶中原子的化学环境;利用粉末 X 射线衍射仪(XRD, D8-A25)表征气凝胶的结晶相(CuKα 射线,电流、电压分别为 40 mA、40 kV);采用原子力显微镜(AFM, Dimen Icon)表征样品的表面形貌;采用高温万能试验机(C51.105GL)对气凝胶进行力学性能测试;采用同步热分析质谱联用仪(TG-MS, SDT 650+Discovery MS)分析气凝胶的质量损失,温度范围 30~1300 ℃,氩气气氛,升温速率为 10 ℃/min;采用热常数仪(TPS1500)分析气凝胶的室温导热系数。

2 结果与讨论

2.1 AlPVSA 的形貌与结构分析

图 1(a)是 VTMS 的聚合机理,首先,偶氮二异丁腈均裂,而形成异丁腈自由基[13]。VTMS 单体与异丁腈自由基发生加成反应,得到单体自由基;单体自由基进攻 VTMS,打开 VTMS 的双键,链不断增长,最终得到 PVTMS。PVTMS 的平均分子质量(M_w)由凝胶色谱(GPC)测定,为 5636 g/mol。图 1(b)是 PVTMS 的 FTIR 光谱图,PVTMS 与 VTMS 均在 1195 cm^{-1}处出现—CH_3基团的吸收峰[17]。C—H、C═C 的伸缩振动峰以及 C—H 的弯曲振动峰均在 PVTMS 均消失(分别位于 3071、1604、1415 cm^{-1}处),属于烯烃类有关的吸收峰。PVTMS 在 1465 cm^{-1}处出现新的—CH_2的弯曲振动[18]。FTIR 结果证明了是 C═C 聚合导致 VTMS 的聚合,—OCH_3未受到影响。

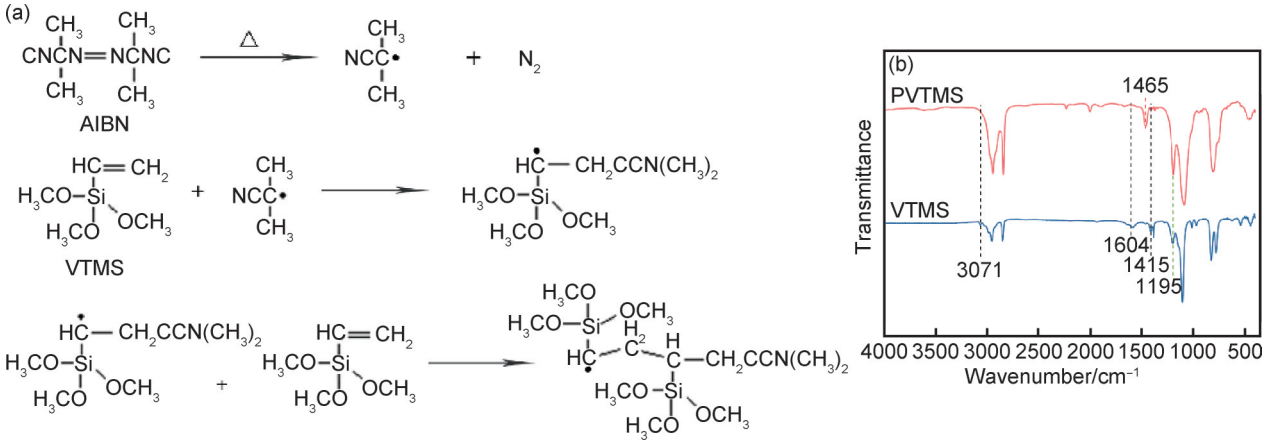


图 1 VTMS 的自由基聚合机理(a)和 PVTMS 的红外光谱图(b)

Fig.1 Polymerization mechanism of VTMS (a) and FTIR spectra of PVTMS (b)

AlPVSA 为浅棕色块体,表面无明显无裂纹,密度为 0.09~0.14 g/cm^3。图 2 是 AlPVSA 的微观形貌图。如图 2 所示,AlPVSA 呈针状或片状结构堆叠,形成具有均匀纳米孔(<120 nm)的三维网络结构。这是由 PVTMS 柔性烃链与 Al_2O_3无机网络形成聚集次级颗粒,交联而堆叠成叶片状结构,叶片结构进一步形成多孔的网络。

图 3 为 AlPVSA 的 N_2吸附-脱附等温线和孔径分布图。由图 3(a)可知 AlPVSA 为Ⅳ型等温线,表明其孔径以介孔分布为主。AlPVSA 的孔径分布宽泛,在小尺寸的介孔和大孔(<110 nm)尺度内均有一定分布(图 3(b))。表 1 是 BET、BJH 模型计算的比表面积、孔体积等信息,AlPVSA 的孔容积(1.4~2.2 cm^3/g)远小于 Al_2O_3气凝胶(3.7 cm^3/g),比表面积为 450~500 m^2/g。PVTMS 聚合过程中的相分离[19]增加了气凝胶中孔结构的不均匀性,从而导致微观结构的变化,即小尺寸的介孔和少量的大孔出现。结果表明,气凝胶的比表面积随 Al/Si 摩尔比的减小而增大,平均孔尺寸和孔容积反而减小。

利用 XRD 表征了 AlPVSA 的物相组成,结果如图 4(a)所示。AlPVSA 在 12.4°、27.4°、38.2°、49.3°和 64.7°处有 5 个主峰,均属于勃姆石相 Al_2O_3的衍射峰[4],此外没有出现 SiO_2弥散峰。AlPVSA 衍射峰的强度随着 Si 含量增加而减弱,这表明 AlPVSA 的结晶度(勃姆石相)随之降低,且 AlPVSA1 几乎变为无定形结构。图 4(b)是 AlPVSA 的 FTIR 图,在 773、621、481 cm^{-1}处的吸收峰归因于 Al—O,在 1020 cm^{-1}的吸收峰为 Si—O。在 2982、2929、1453、1271 cm^{-1}处的峰

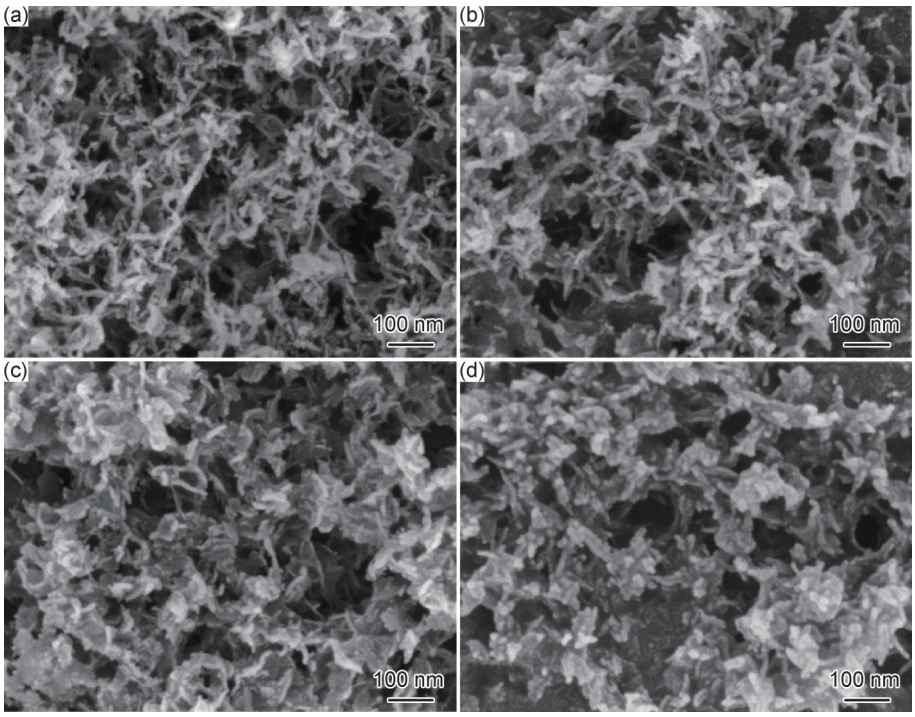


图2　AlPVSA4(a)，AlPVSA3(b)，Al2O3-PVSQ2(c)和AlPVSA1(d)的SEM图

Fig.2　SEM images of AlPVSA4(a), AlPVSA3(b), AlPVSA2 (c) and AlPVSA1(d)

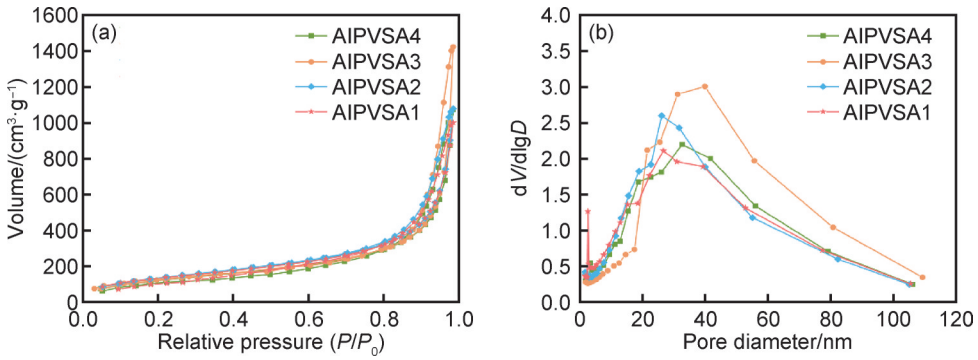


图3　AlPVSA的N_2吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig.3　N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of AlPVSA

表1　AlPVSA的微观结构信息

Table 1　Microstructure information of AlPVSA aerogels

Samples	Specific surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Nanoparticle size/nm	Average pore size/nm
AlPVSA4	457.9	1.6	11.0	20.9
AlPVSA3	469.7	2.2	11.7	17.4
AlPVSA2	471.5	1.5	11.4	17.3
AlPVSA1	481.3	1.4	13.1	16.3
Al_2O_3	368.0	3.7	16.3	29.0

分别对应于聚乙烯链(—CH_2)中C—H的伸缩振动峰和变形振动峰[18]。此外，AlPVSA中(Al)—OH吸收峰分裂成双峰(3398、3084 cm^{-1})[20]，并且3084 cm^{-1}处的峰强度极低，1066 cm^{-1}处具有Al—O—H吸收峰[21]，这都属于勃姆石相的特征吸收峰。(Al)—OH和Al—O—H吸收峰随Al/Si摩尔比的减小而变弱，Si—O吸收峰(1020 cm^{-1})随之变强，表明Si—O—Al键的含量增加。

AlPVSA中O的化学环境由X射线光电子能谱确定，其O 1s谱图如图5所示，将O 1s峰拟合成4个峰[13,22-23]，分别对应Al—O—H(533.2～533.5 eV)、Si—O—Si(532.8～533.0 eV)、Al—O—Si(531.6～

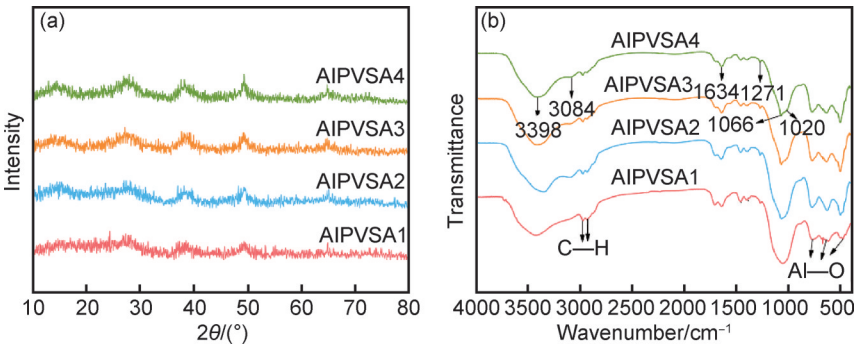


图4 AlPVSA的XRD谱图(a)和FTIR光谱图(b)

Fig.4 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of AlPVSA

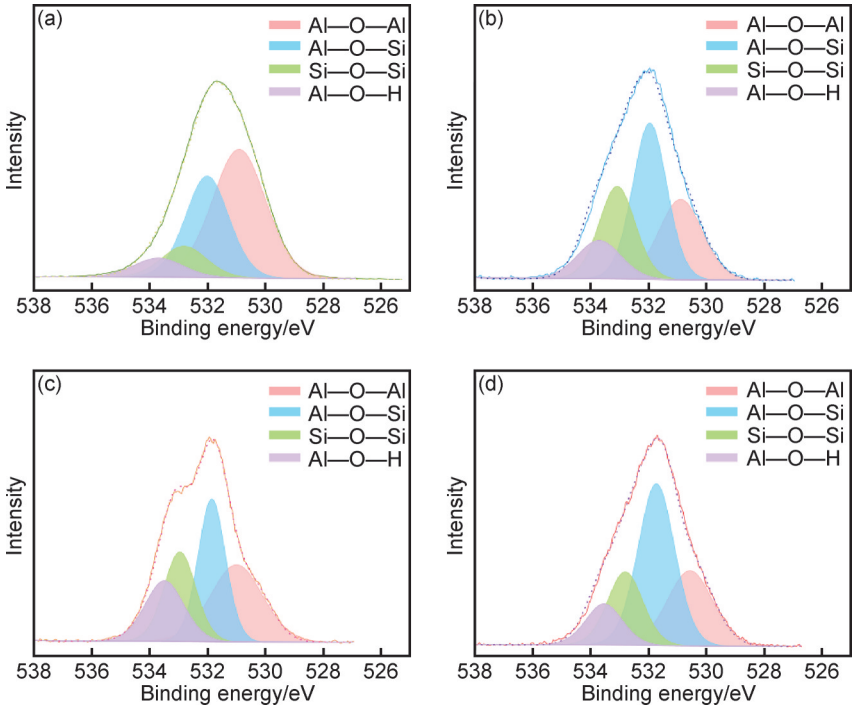


图5 AlPVSA4(a),AlPVSA3(b),AlPVSA2(c)和AlPVSA1(d)的O 1s XPS谱图

Fig.5 O 1s XPS spectra of AlPVSA4 (a), AlPVSA3(b), AlPVSA2(c) and AlPVSA1(d)

531.9 eV)、Al—O—Al(530.6~530.9 eV)。属于Al—O—Si基团的O(531.6 eV)原子分数随Si含量不断增加。在AlPVSA2中,其原子分数为39.4%,高于Al—O—Al基团的O,这是由于更多的O参与Si—O—CH_2CH_2—Si—O—Al键的形成,也是勃姆石相的结晶度降低的原因。

2.2 AlPVSA的疏水性分析

AlPVSA的疏水性通过接触角测量仪来确定,图6为水滴在AlPVSA表面的接触角光学照片。水滴滴到AlPVSA4上时浸入表面,无法获取接触角,表现为吸水。当n(Al/Si)由3减少到2时,即PVTMS含量增加,AlPVSA由亲水变为疏水性,接触角由48.2°增大到106.1°。随着PVTMS含量进一步增加,AlPVSA的接触角数值进一步增大,AlPVSA1的接触角可达到136.8°。

将AlPVSA压成薄片(压力大约为20 MPa),记为P-AlPVSA,研究其疏水性机理。图7(a)为乙二醇、水在AlPVSA表面的表观接触角,不同摩尔比PVTMS条件下,P-AlPVSA的接触角值变化很小,52.4°~55°之间。图7(b)为P-AlPVSA的表面能以及非极性、极性分量。P-AlPVSA4的表面能高达191.3 mN/m,随着PVTMS的含量增加,P-AlPVSA的表面能减小,其中,P-AlPVSA1的表面能最小(44.6 mN/m)。而P-Al_2O_3(Al_2O_3薄片)的接触角值和表面能分别是9.2°和184.9 mN/m。由此证明,引入聚乙烯链可以降低气凝胶的表面能,尤其是其中的极性分量,并且随Al/Si摩尔比的减小,P-AlPVSA的接触角增大[24]。

采用原子力显微镜表征AlPVSA的3D形貌,进

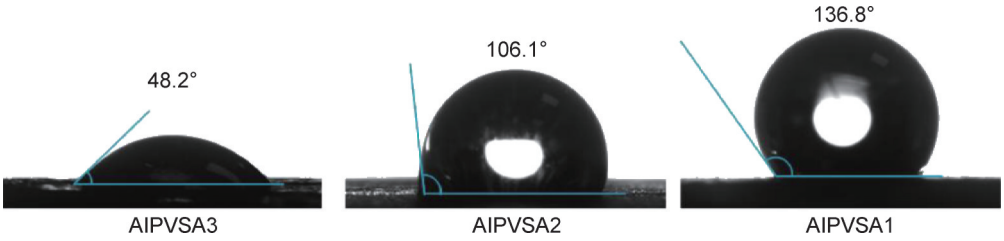


图6　AlPVSA的接触角光学照片

Fig.6　Optical photographs of contact angle of AlPVSA

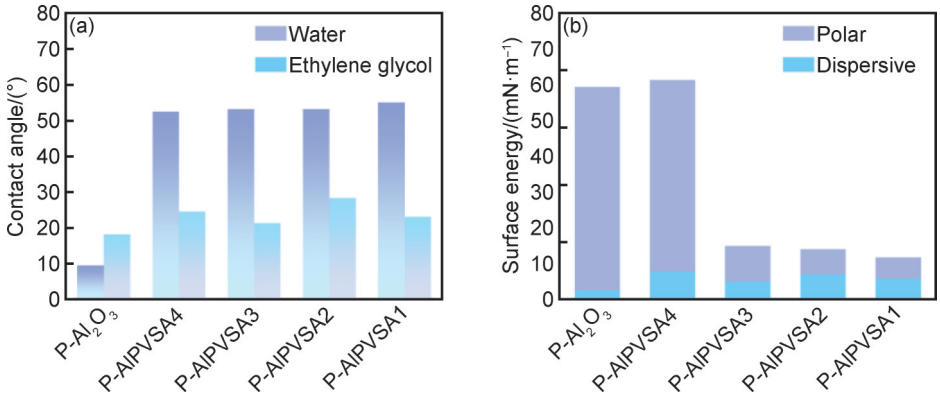


图7　P-AlPVSA的表观接触角(a)和表面能及极性分量图(b)

Fig.7　Apparent contact angles (a), surface energy and polarity component (b) of P-AlPVSA

一步解释接触角值的变化，结果如图8所示。AlPVSA4表面的突起尺寸小，产生了纳米级的针状颗粒堆积的结构，并且随Al/Si摩尔比降低，其纳米颗粒结构的尺寸越显著。对AFM图像进一步量化，得到的粗糙度均方根（R_q）、平均粗糙度（R_a），R_q、R_a均代表了AlPVSA表面粗糙程度。如表2所示，随着PVTMS含量的增加，AlPVSA的R_q、R_a均增加。当n(Al/Si)为1时，R_q、R_a分别增加到67.9、50.1 nm。结果证明，AlPVSA的粗糙度增大与其微观结构的粗化有关，形成凝胶时，体系的相分离趋势随聚合物极性降

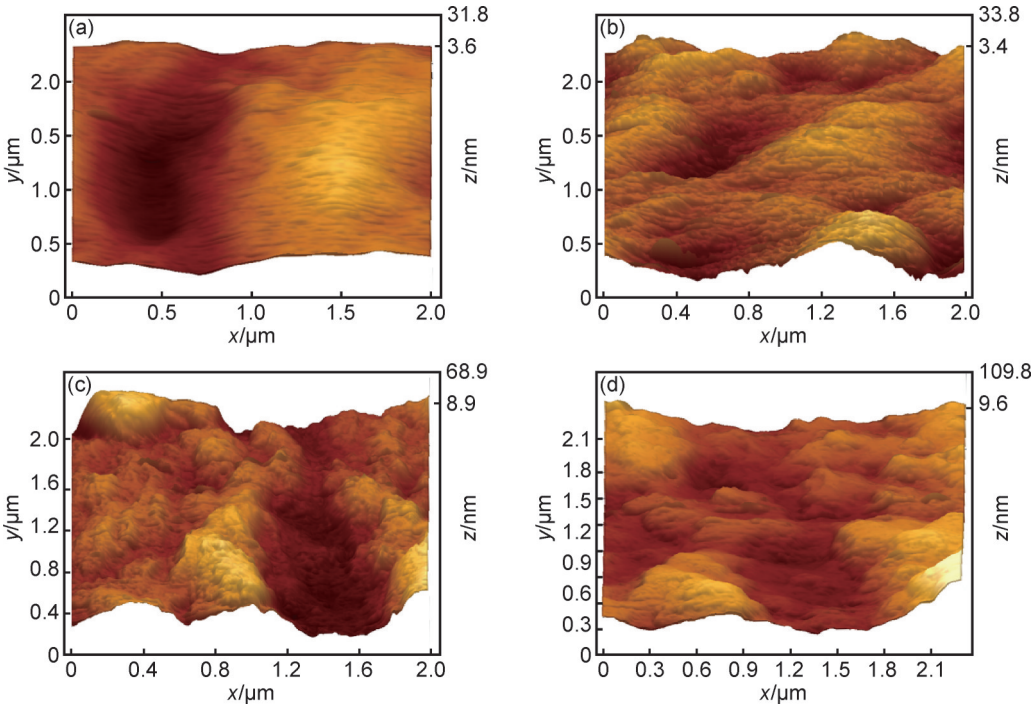


图8　AlPVSA4(a)、AlPVSA3(b)、AlPVSA2(c)和AlPVSA1(d)的AFM图像

Fig.8　AFM topography images of AlPVSA4(a), AlPVSA3(b), AlPVSA2(c) and AlPVSA1(d)

低(PVTMS 含量增加)而增大,颗粒尺寸也随之增大,从而导致骨架结构粗化,粗糙度增加。

表 2 AlPVSA 的表面粗糙度

Table 2 Surface roughness of AlPVSA

Samples	R_a/nm	R_q/nm
AlPVSA4	38.2	44.5
AlPVSA3	38.7	46.6
AlPVSA2	41.2	52.2
AlPVSA1	50.1	67.9

综上所述,AlPVSA 的高接触角值源自于表面能的降低和粗糙度的增大。随着 PVTMS 含量增加,AlPVSA 的表面能降低,为向疏水性转变提供了能量基础。此外,粗糙度的增加也进一步改变了 AlPVSA 的接触角值。AlPVSA4、AlPVSA3 的表面粗糙度低,突起的尺寸较小,基于气凝胶的多孔性质,水滴会向孔隙中扩散,因此 AlPVSA4 表现为完全吸水,AlPVSA3 的接触角小于 90°。随着 PVTMS 含量增加,AlPVSA 粗糙度增大,水滴处于粗糙结构之上而不浸入孔隙,AlPVSA 的接触角值增加。

2.3 AlPVSA 的力学性能分析

图 9 是 AlPVSA 的压缩应力-应变曲线。AlPVSA 的应力-应变曲线分 3 个阶段,第 1 阶段范围为应变小于 3%,属于线性阶段;第 2 阶段的应变范围为 3%~9%,在这一过程中,应力基本不发生变化,属于屈服阶段;第 3 阶段是应变大于 8% 时,AlPVSA 因发生致密化,应力随应变急增。AlPVSA 的应力-应变曲线中有明显的屈服平台,表明 AlPVSA 具有一定的柔韧性特征[25]。AlPVSA4 的应力-应变曲线中,屈服阶段应力突然减小,这可能是由于块体的边缘受压力塌陷。

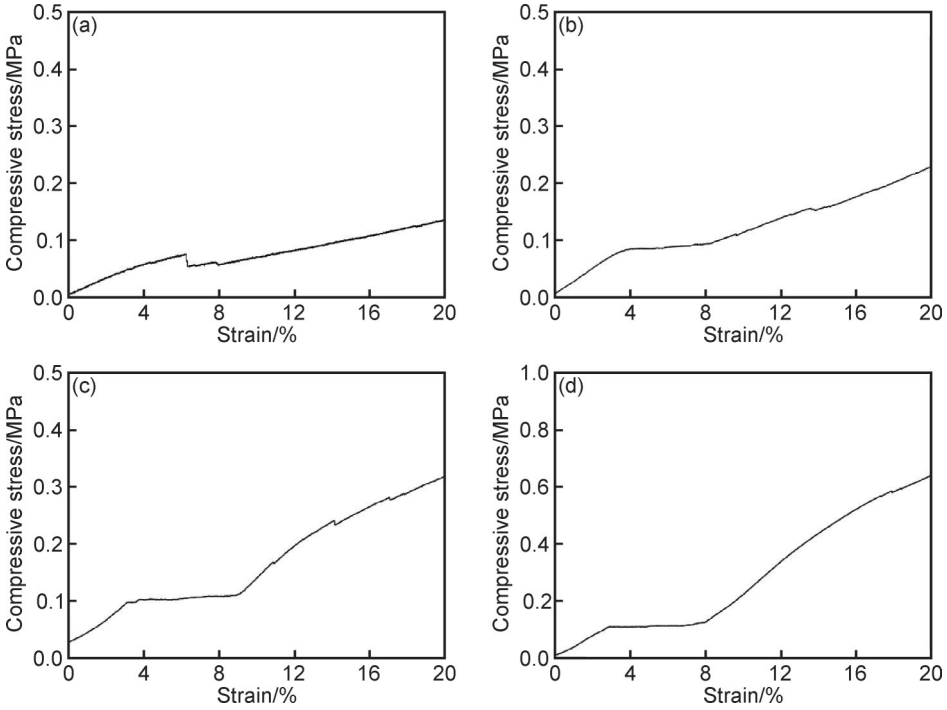


图 9 AlPVSA4(a)、AlPVSA3(b)、AlPVSA2(c)和 AlPVSA1(d)的压缩应力-应变曲线

Fig.9 Compressive stress-strain curves of AlPVSA4(a), AlPVSA3(b), AlPVSA2(c) and AlPVSA1(d)

图 10(a)是 AlPVSA 的压缩模量随密度变化图。随着 PVTMS 的含量增加,AlPVSA 的压缩模量增大,其中 AlPVSA1 的压缩模量最高,为 3.9 MPa,AlPVSA4 压缩模量最小(1.4 MPa)。AlPVSA 气凝胶不遵循幂律方程($E=c\rho^n$,c、ρ、n 分别代表常数、密度、关于力学性能的指数[13]),AlPVSA2 与 AlPVSA3 的密度接近,理论上二者的压缩模量应该近似相等,但是 AlPVSA2 的压缩模量为 3.1 MPa,是 AlPVSA3 压缩模量的 1.3 倍。结果表明除了密度之外,微观结构的演化也影响 AlPVSA 的力学强度。在凝胶形成过程中,柔性聚乙烯链的引入一方面提高了网络的柔韧性,另一方面增加了颗粒以及颗粒连接处的尺寸,这都使得 AlPVSA 的力学强度增加。

图 10(b)是 AlPVSA 经受 35% 应变后的变形量。测试过程中,AlPVSA 均没有坍塌(AlPVSA4 的边缘略微破裂),但产生了一定程度的变形,变形量与 PVTMS 含量有关。当 n(Al/Si)减少到 2,即 n(PVTMS/Al)增加到 0.5 时,有机烃链取代表面羟

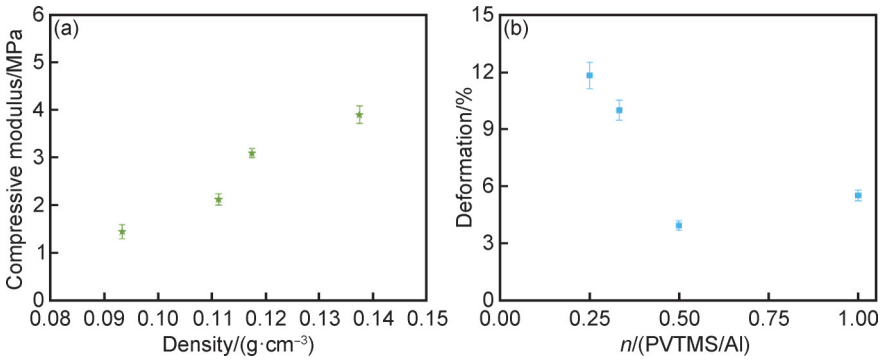


图 10　AlPVSA 的压缩模量(a)和受到 35% 应变时的变形量(b)

Fig.10　Compressive module (a) and deformation with a strain of 35% (b) of AlPVSA

基，降低表面羟基浓度，不可逆的变形量减小。PVTMS 添加量进一步增加，骨架密度随之增大，表面羟基浓度增大，不可逆变形量也进一步增大。因此，AlPVSA2 的塑性变形最小(<5%)。

2.4　AlPVSA 的热稳定性分析

首先对 AlPVSA 进行 TG 测试，表征其高温稳定性，如图 11 所示。AlPVSA 的 TG 曲线分为 3 阶段，第 1 阶段为 30～300 ℃，主要是由于孔隙中吸附水的挥发和未水解的烷氧基的热解；第 2 阶段（300～800 ℃）的质量损失主要来自聚乙烯基的热解、勃姆石相 Al_2O_3 向 γ-Al_2O_3 转变过程中羟基脱水缩合；第 3 阶段温度高于 800 ℃，AlPVSA 的质量损失小于 2%，基本保持稳定，最终的质量损失与聚乙烯基链含量有关。

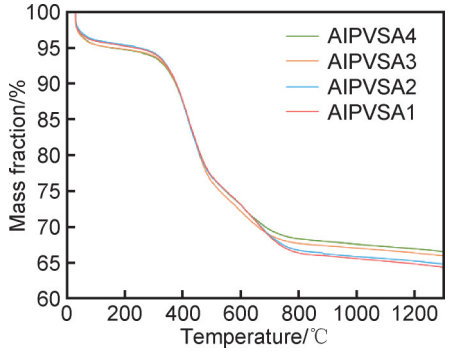


图 11　AlPVSA 的 TGA 曲线

Fig.11　TGA curves of AlPVSA

进一步将 AlPVSA 在 1200 ℃下热处理 2 h，其线性收缩如图 12(a)所示。AlPVSA 的线性收缩较高，为 45.1%～53.8%，并随 PVTMS 摩尔比增加而增大。图 12(b)是 1200 ℃热处理后 AlPVSA 的 XRD 谱图，结果表明 1200 ℃时，AlPVSA 形成较高结晶度的莫来石相。同时高比表面积产生高界面能，导致 AlPVSA 发生烧结，相变与烧结都会致密化，产生较高的线性收缩。尤其是高含量的硅-有机基团结构导致产生更高结晶度的莫来石相，导致孔结构坍塌。

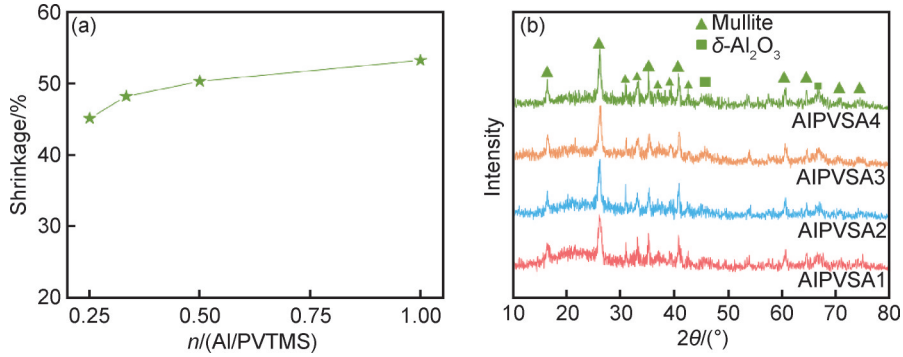


图 12　AlPVSA 经 1200 ℃热处理后的线性收缩(a)和 XRD 谱图(b)

Fig.12　Linear shrinkage(a) and XRD patterns(b) of AlPVSA after heat treatment at 1200 ℃

测试了 AlPVSA 在 1200 ℃热处理前后的室温导热系数，如图 13 所示。AlPVSA 具有均匀的纳米孔，其室温导热系数较低，为 0.0241～0.0262 W/(m·K)，随 PVTMS 摩尔比增加增大，这与 AlPVSA 的密度增加和孔隙增大有关。1200 ℃热处理后，AlPVSA 的室温导热系数明显增大至 0.1139～0.1232 W/(m·K)，高 PVTMS 摩尔比制备的 AlPVSA 的导热系数更高。这与热处理过程中相变和烧结产生的孔隙结构坍塌有

关。上述结果表明 AlPVSA 具有低导热系数，低硅-聚乙烯链含量的 AlPVSA 的热稳定性更高，热处理后的导热系数低，具有更高的高温隔热潜力。

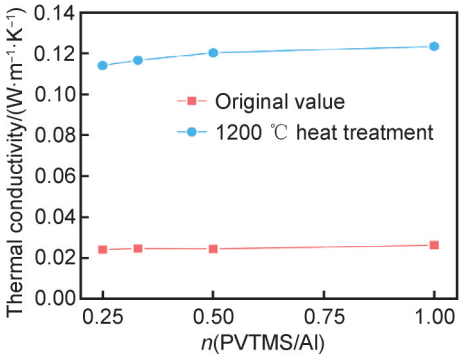


图 13 AlPVSA 经 1200 ℃热处理前后的导热系数

Fig.13 Thermal conductivity of AlPVSA before and after heat treatment at 1200 ℃

3 结论

(1)以 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 与 PVTMS 为前驱体，通过原位聚合的方法制备了聚乙烯基改性的铝基气凝胶 AlPVSA。AlPVSA 的勃姆石相结晶度低，这源于聚乙烯链参与网络形成，产生更多的 Al—O—Si 结构。当 n(Al/Si)减少到 2 时，AlPVSA 变为疏水性，随着 PVTMS 的含量增加，接触角增大，AlPVSA1 的接触角值达到 136.8°。

(2)受密度与颗粒连接处强度的共同影响，AlPVSA 的压缩应力-应变曲线具有非脆性特征。随着 PVTMS 的增加，压缩模量增大，AlPVSA1 达到 3.9 MPa。此外，PVTMS 的摩尔比增大有效地提高了压缩回弹性，AlPVSA2 的压缩变形最小(<5%)。

(3)AlPVSA 发生聚乙烯链裂解和 Al_2O_3 相变，1200 ℃热处理后，高硅-聚乙烯链含量的 AlPVSA 易于形成莫来石相，线性收缩更高，最大达到 53.8%，降低热稳定性。低硅-聚乙烯链含量的 AlPVSA 经 1200 ℃热处理后具有更低的导热系数，高温隔热潜力更高。

(4)PVTMS 作为共前驱体在 Al_2O_3 骨架中引入聚乙烯链可以增强铝基气凝胶的疏水性及其力学性能，扩展了 Al_2O_3 气凝胶的隔热应用范围。同时，过高的硅-聚乙烯链不可避免地降低 Al_2O_3 气凝胶热稳定性。

参考文献

[1] YANG M Y, SHENG Q, ZHANG H, et al. Water molecular bridge undermines thermal insulation of nano-porous silica aerogels [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 349: 118176.

[2] TOBIN Z M, POSADA L F, BECHU A M, et al. Preparation and characterization of copper-containing alumina and silica aerogels for catalytic applications [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 84(3): 432-445.

[3] PENG F, JIANG Y G, FENG J, et al. Research progress on alumina aerogel composites for high-temperature thermal insulation [J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(7): 673-684.

[4] ZU G Q, SHEN J, ZOU L P, et al. Nanoengineering super heat-resistant, strong alumina aerogels [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(23): 4757-4764.

[5] BLOSSEY R. Self-cleaning surfaces: virtual realities [J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 301-306.

[6] 邵再东，张颖，程璇. 新型力学性能增强二氧化硅气凝胶块体隔热材料[J]. 化学进展，2014，26(8)：1329-1338.
SHAO Z D, ZHANG Y, CHENG X. Advances in mechanically enhanced silica aerogel monoliths as thermal insulating materials [J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(8): 1329-1338.

[7] PARALE V G, LEE K Y, JUNG H N R, et al. Facile synthesis of hydrophobic, thermally stable, and insulative organically modified silica aerogels using co-precursor method [J]. Ceramics International, 2018, 44(4): 3966-3972.

[8] DUAN Y N, JANA S C, LAMA B, et al. Hydrophobic silica aerogels by silylation [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 437: 26-33.

[9] HE S, HUANG Y J, CHEN G N, et al. Effect of heat treatment on hydrophobic silica aerogel [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 362: 294-302.

[10] LI X A, HE H, REN L L. Fabrication and characterization of the monolithic hydrophobic alumina aerogels [J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(3): 679-683.

[11] SERT ÇOK S, GIZLI N. Microstructural properties and heat transfer characteristics of *in-situ* modified silica aerogels prepared with different organosilanes [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 188: 122618.

[12] FASHANDI M, KARAMIKAMKAR S, LEUNG S N, et al. Synthesis, structures and properties of hydrophobic alkyltrimethoxysilane-polyvinyltrimethoxysilane hybrid aerogels with different alkyl chain lengths [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 720-734.

[13] REZAEI S, ZOLALI A M, JALALI A, et al. Strong, highly hydrophobic, transparent, and super-insulative polyorganosiloxane-based aerogel [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127488.

[14] ZHANG Z H, CHEN Z Y, TANG Y H, et al. Silicone/graphene oxide co-cross-linked aerogels with wide-temperature mechanical flexibility, super-hydrophobicity and flame resistance for exceptional thermal insulation and oil/water separation [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 114: 131-142.

[15] SHAFI S, NAVIK R, DING X, et al. Improved heat insulation and mechanical properties of silica aerogel/glass fiber composite by impregnating silica gel [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 503: 78-83.

[16] YANG X G, SUN Y T, SHI D Q, et al. Experimental investiga-

tion on mechanical properties of a fiber-reinforced silica aerogel composite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(13/14): 4830-4836.

[17] AL-OWEINI R, EL-RASSY H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)$_4$ and R″Si(OR′)$_3$ precursors[J]. Journal of Molecular Structure, 2009, 919(1/2/3): 140-145.

[18] REZAEI S, JALALI A, ZOLALI A M, et al. Robust, ultra-insulative and transparent polyethylene-based hybrid silica aerogel with a novel non-particulate structure[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 548: 206-216.

[19] NAKANISHI K, TANAKA N. Sol-gel with phase separation. hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(9): 863-873.

[20] HOU H W, XIE Y, YANG Q, et al. Preparation and characterization of γ-AlOOH nanotubes and nanorods[J]. Nanotechnology, 2005, 16(6): 741-745.

[21] PENG F, JIANG Y G, FENG J Z, et al. A facile method to fabricate monolithic alumina-silica aerogels with high surface areas and good mechanical properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(6): 2480-2488.

[22] ZHAO W P, JI Y C, PANG Y F, et al. Preparation of Al_2O_3-SiO_2 aerogel by ambient pressure drying for thermal insulation application[J]. Journal of Porous Materials, 2023, 30(5): 1753-1761.

[23] RENAULT O, GOSSET L G, ROUCHON D, et al. Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy of ultrathin Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2002, 20(6): 1867-1876.

[24] KŁONICA M, KUCZMASZEWSKI J. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle[J]. Advances in Science and Technology Research Journal, 2017, 11(1): 66-74.

[25] TIAN J, YANG Y, XUE T T, et al. Highly flexible and compressible polyimide/silica aerogels with integrated double network for thermal insulation and fire-retardancy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 105: 194-202.

基金项目：中国福建省自然科学基金(2022J01041)；国家自然科学基金(51675452)

收稿日期：2024-07-23；**录用日期**：2024-09-04

通讯作者：罗忠(1982—)，男，博士，副教授，主要从事舰船结构与材料及在保障中应用研究，联系地址：湖北省武汉市海军工程大学舰船与海洋学院(430033)，E-mail：luo_zhong@163.com；余煜玺(1974—)，男，博士，教授，主要从事气凝胶复合材料方面的研究，联系地址：福建省厦门市厦门大学材料学院(361005)，E-mail：yu_heart@xmu.edu.cn

（本文责编：解　宏）