

分类号: TB34

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2220410119

安徽工程大学

题 目 蚕丝基功能复合材料构建及其保温隔热性能研究

英文并列

题 目 CONSTRUCTION OF SILK - BASED
FUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS
AND STUDY ON THEIR THERMAL
INSULATION PROPERTIES

学生姓名: 时义玲

指导教师: 刘志（副教授）/杨青（工程师）

专 业: 材料与化工

研究方向: 先进纤维材料制备及应用

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：时文玲

日期：2025年5月23日

安徽工程大学学位论文版权使用说明书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：时文玲

日期：2025 年 5 月 23 日

指导教师签名：

日期：2025 年 5 月 23 日

蚕丝基功能复合材料构建及其保温隔热性能研究

摘 要

随着全球能源危机与环境问题的日益严峻,开发高效、绿色、可持续的保温隔热材料已成为当前科学研究的热点之一。传统的保温隔热材料,如聚氨酯泡沫、矿物棉和气凝胶,虽然在性能上具有一定优势,但普遍存在环境污染、能耗高和不可生物降解等问题。基于天然保温隔热材料的可再生性、环境友好性等性能,逐渐成为研究的重点之一。蚕丝作为一种天然蛋白质纤维,具有优异的生物相容性和力学性能,为复合材料的开发提供了优势。蚕丝基气凝胶材料具备较高的热稳定性,而其多孔结构使其在保温隔热材料领域具有广阔的应用潜力。然而,蚕丝基气凝胶的力学性能普遍较差且其保温隔热性能有待提高。因此,本论文以羽绒纤维作为增强材料,制备了低密度、高孔隙率、高保温性、良好力学性能的羽绒增强蚕丝基复合气凝胶,并研究其保温隔热性能。并通过湿法纺丝和后处理工艺,获得了连续、高强、纤细的蚕丝基复合气凝胶纤维,并结合数值模拟和实验验证研究了其织物的保温隔热性能。具体主要研究如下:

1. 蚕丝基功能复合材料的构建及其性能表征。(1) 首先,通过脱胶、溶解、透析和过滤后,制备了丝素蛋白水溶液。其次,通过冷冻干燥羽绒纤维和蚕丝的混合水溶液,制备了羽绒增强的羽绒/丝素(Down fiber@silkworm fibroin, DF@SF)复合气凝胶。随后,对 DF@SF 气凝胶的物理性质进行表征分析。最后,对 DF@SF 气凝胶的保温隔热性能进行系统研究。(2) 为了进一步提高丝素基气凝胶材料的力学性能和连续加工性,首先,通过连续同轴湿纺法、热处理和冷冻干燥制备了全生物质的醋酸纤维素/丝素(Cellulose acetate-silk fibroin, CA-SF)气凝胶纤维。其次,对 CA-SF 气凝胶纤维的物理性质进行表征分析。最后,对 CA-SF 气凝胶纤维的保温隔热性能进行系统研究。此外,还通过 COMSOL 模拟了 CA-SF 气凝胶纤维织物的热传递性能。

2. DF@SF 复合气凝胶的保温隔热性能研究。通过对 DF@SF 气凝胶的微观形貌、结构、孔隙率的表征分析和力学、保温隔热性能的系统研究,结果表明:(1) DF@SF 气凝胶表现出多级多孔结构(孔隙率 97.64%),具有

微米级孔和纳米级孔，热导率低至 $0.034 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(2) DF@SF 气凝胶的压缩应力增强至 146.3 kPa，是 SF 气凝胶 (42.57 kPa) 的 3.44 倍，表明了 DF 对 SF 气凝胶基体的高效加固。(3) DF@SF 气凝胶在 100、200 和 300 次循环后分别保持 82.91%、80.14% 和 78.94% 的高度，表明其具有优异的回弹性。(4) DF@SF 气凝胶可在 -40°C 至 160°C 范围内的温度使用，且循环使用后，保温效果基本不变，表明其具有出色的隔热性能和热稳定性能。

3. CA-SF 气凝胶纤维的保温隔热性能研究。通过对 CA-SF 气凝胶纤维的微观形貌、结构、孔隙率的表征分析和力学、保温隔热性能、传热模拟的系统研究，结果表明：(1) CA-SF 气凝胶纤维的孔隙率达到 88.8%，断裂应力和应变分别为 28.18 MPa 和 104%。(2) CA-SF 气凝胶纤维浸泡在 25°C 水中 7 天后和在 -196°C 到 80°C 的温度范围内仍具有保持原有形貌，表明其具有优异的尺寸稳定性。(3) 使用 COMSOL Multiphysics 软件对 CA-SF 气凝胶纤维进行了隔热模拟，结果显示 CA-SF 纤维表面温度为 79.1°C ，这一数值与实际实验中测得的表面温度 (78.8°C) 非常接近。(4) CA-SF 气凝胶纤维织物在 120°C 下的温差 ($|\Delta T|$) 为 41.2°C ，在 -40°C 的温差 ($|\Delta T|$) 为 30.2°C ，超过了传统面料的隔热效果，表明 CA-SF 气凝胶纤维织物具备优异的保温隔热性能和潜在的实际应用前景。

综上，本论文首先开发了一种天然 DF 增强的全生物质 SF 基气凝胶，该 DF@SF 气凝胶的压缩应力是纯 SF 气凝胶的 3.44 倍，同时具备良好的压缩回弹性，并表现出高孔隙率和极低的导热性。为了进一步提高丝素基气凝胶材料的力学性能和连续加工性，通过连续同轴湿法纺丝、热处理和冷冻干燥成功制备了全生物质 CA-SF 气凝胶纤维。得到的 CA-SF 气凝胶纤维具备纤维直径小、优异的机械性能、良好的耐水性和易染色性等性能。多级多孔的核壳结构赋予 CA-SF 气凝胶纤维织物优异的保温性能。

关键词：蚕丝，气凝胶，气凝胶纤维，保温隔热，生物质

CONSTRUCTION OF SILK - BASED FUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS AND STUDY ON THEIR THERMAL INSULATION PROPERTIES

ABSTRACT

With the increasingly severe global energy crisis and environmental issues, the development of efficient, green, and sustainable thermal insulation materials has become one of the key focuses of current scientific research. Traditional thermal insulation materials, such as polyurethane foam, mineral wool, and aerogels, offer certain performance advantages but generally suffer from environmental pollution, high energy consumption, and non-biodegradability. Due to their renewability and environmental friendliness, natural thermal insulation materials have gradually become a research focus. Silk, as a natural protein fiber, possesses excellent biocompatibility and mechanical properties, providing advantages for the development of composite materials. Silk-based aerogels exhibit high thermal stability, and their porous structure endows them with great potential in the field of thermal insulation materials. However, silk-based aerogels generally have poor mechanical properties, and their thermal insulation performance needs further improvement. Therefore, this study utilizes down fibers as reinforcement to fabricate a low-density, high-porosity, highly insulating silk-based composite aerogel with good mechanical properties and investigates its thermal insulation performance. Additionally, continuous, high-strength, and fine silk-based composite aerogel fibers were obtained through wet spinning and post-treatment processes. The thermal insulation performance of the resulting fabric was studied through numerical simulations and experimental verification. The specific research contents are as follows:

1. Construction and performance characterization of silk fibroin-based functional composite materials. (1) First, silk fibroin aqueous solution was prepared through degumming, dissolution, dialysis, and filtration. Then, down-reinforced down fiber/silk fibroin (DF@SF) composite aerogels were prepared by freeze-drying a mixture of down fibers and silk fibroin aqueous solution. The physical properties of DF@SF aerogels were characterized and analyzed. Finally, the thermal insulation performance of DF@SF aerogels was systematically

studied. (2) In order to further improve the mechanical properties and continuous processability of silk fibroin-based aerogels, cellulose acetate/silk fibroin (CA-SF) aerogel fibers were first prepared through continuous co-axial wet spinning, heat treatment, and freeze-drying. The physical properties of CA-SF aerogel fibers were characterized and analyzed. Finally, the thermal insulation performance of CA-SF aerogel fibers was systematically studied. In addition, the thermal conductivity of CA-SF aerogel fiber fabrics was simulated using COMSOL.

2. Study on the thermal insulation performance of DF@SF composite aerogel. Through the characterization and analysis of the microstructure, porosity, and mechanical and thermal insulation properties of DF@SF aerogel, the results showed. (1) DF@SF aerogel exhibited a hierarchical porous structure (porosity of 97.64%) with micron-sized and nano-sized pores and an ultra-low thermal conductivity of $0.034 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. (2) The compressive stress of DF@SF aerogel increased to 146.3 kPa, which is 3.44 times that of SF aerogel (42.57 kPa), indicating the effective reinforcement of SF aerogel matrix by DF. (3) DF@SF aerogel maintained 82.91%, 80.14%, and 78.94% of its height after 100, 200, and 300 cycles, respectively, demonstrating excellent resilience. (4) DF@SF aerogel remained thermally stable and maintained its insulation performance after repeated use within the temperature range of $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Study on thermal insulation performance of CA-SF aerogel fibers. Through the characterization and analysis of the microstructure, porosity, mechanical, and thermal insulation properties, as well as heat transfer simulation of CA-SF aerogel fibers, the results showed. (1) CA-SF aerogel fibers had a porosity of 88.8%, with tensile strength and strain of 28.18 MPa and 104%, respectively. (2) CA-SF aerogel fibers retained their original morphology after being immersed in water at $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for seven days and within the temperature range of $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, indicating excellent dimensional stability. (3) The thermal insulation simulation using COMSOL Multiphysics showed a surface temperature of $79.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for CA-SF fibers, which was close to the experimentally measured value of $78.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (4) The temperature difference ($|\Delta T|$) of CA-SF aerogel fiber fabric was $41.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ at $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and $30.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ at $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, surpassing traditional fabrics' insulation performance and showing great potential for practical applications.

In summary, this study first developed a natural DF-reinforced, fully bio-based SF aerogel. The compressive stress of DF@SF aerogel was 3.44 times that of pure SF aerogel, with good compression resilience, high porosity, and ultra-

low thermal conductivity. To further enhance the mechanical properties and continuous processability of silk-based aerogel materials, fully bio-based CA-SF aerogel fibers were successfully prepared through continuous coaxial wet spinning, heat treatment, and freeze-drying. The obtained CA-SF aerogel fibers had small fiber diameters, excellent mechanical properties, good water resistance, and dyeability. The hierarchical porous core-shell structure endowed CA-SF aerogel fiber fabrics with excellent thermal insulation performance.

Shi yingling (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Liu Zhi

KEY WOEDS: Silk, Aerogel, Aerogel fiber, Thermal insulation, Biomass

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT	III
目 录.....	VI
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 概述	1
1.2 生物质气凝胶的主要类别	2
1.2.1 纤维素气凝胶.....	2
1.2.2 壳聚糖气凝胶.....	3
1.2.3 淀粉基气凝胶.....	3
1.2.4 蛋白质基气凝胶.....	3
1.3 生物质气凝胶的应用	4
1.3.1 保温.....	4
1.3.2 环境修护.....	5
1.3.3 能源储存与转换.....	5
1.3.4 生物医药学.....	6
1.3.5 电磁屏蔽干扰.....	6
1.3.6 催化与传感.....	6
1.4 生物质气凝胶材料保温隔热的机理与测试	6
1.4.1 保温隔热机理.....	6
1.4.2 测量方法.....	8
1.4.3 数值模拟.....	8
1.5 蚕丝基气凝胶保温隔热材料的研究现状	8
1.5.1 蚕丝基气凝胶在保温隔热领域的研究现状.....	9
1.5.2 蚕丝基气凝胶纤维在保温隔热领域的研究现状.....	10
1.6 本论文的主要研究目标、内容和创新点	11
1.6.1 主要研究目标.....	11
1.6.2 本论文的主要内容.....	11

1.6.3 本论文的主要创新点.....	12
第 2 章 蚕丝基功能复合材料的构建及性能表征.....	13
2.1 引言	13
2.2 DF@SF 复合气凝胶的制备及其性能表征	13
2.2.1 实验部分.....	13
2.2.2 测试与表征.....	14
2.3 CA-SF 复合气凝胶纤维的制备及其性能表征	15
2.3.1 实验部分.....	15
2.3.2 测试与表征.....	16
2.4 本章小结	19
第 3 章 丝素/羽绒复合气凝胶保温隔热性能研究	20
3.1 引言	20
3.2 结果与讨论	20
3.2.1 形貌分析.....	20
3.2.2 孔隙率、密度分析.....	23
3.2.3 结构性性质分析.....	23
3.2.4 力学性能分析.....	24
3.2.5 热性能分析.....	26
3.3 本章小结	32
第 4 章 CA-SF 复合气凝胶纤维保温隔热性能研究.....	33
4.1 引言	33
4.2 结果与讨论	34
4.2.1 形貌分析.....	34
4.2.2 孔隙分析.....	36
4.2.3 结构性性质分析.....	37
4.2.4 尺寸稳定性分析.....	39
4.2.5 力学性能分析.....	41
4.2.6 热性能分析.....	43
4.3 本章小结	52
第 5 章 结论及展望.....	54

5.1 结论	54
5.2 展望	54
参考文献.....	56
攻读硕士学位期间取得的科研成果.....	63
致谢.....	64

第1章 绪论

1.1 概述

气凝胶是一种具有低密度、高比表面积和多孔结构的材料，其热导率远低于普通的保温材料，因此具有优异的保温隔热性能，可用于建筑、航空航天、石油化工等应用领域^[1-4]。通常情况下，无机气凝胶如 SiO_2 气凝胶因其热稳定性而被大量使用，尽管其力学性能较差^[5]。此外，有机气凝胶如聚酰亚胺气凝胶^[6]、芳纶气凝胶^[7]和酚醛气凝胶^[8]具有良好的力学性能等优点，但它们的缺点包括复杂的制备工艺和有可能涉及有害的化学物质。与这两种气凝胶相比，天然高分子基气凝胶因其来源丰富、环境友好且具有可再生性和生物可降解性等优点而备受关注^[9]。

迄今为止，许多天然高分子基气凝胶，包括纤维素基和蛋白质基气凝胶，已被广泛研究并应用于隔热领域^[10,11]。在基于蛋白质的气凝胶中，蚕丝纤维衍生的气凝胶被报道得最多^[12,13]。研究发现，蚕丝衍生的气凝胶，如丝素（SF）基气凝胶材料，具有极低的热导率 $0.026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，与环境条件下空气的（ $0.023 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）相近^[14]，表明其在隔热方面的潜在应用。然而，SF 基气凝胶普遍存在力学性能较差的问题^[15,16]。因此，迫切需要提高气凝胶，特别是 SF 基气凝胶的机械性能，以实现其在保温隔热、组织工程支架、太阳能清洁水生产的光热材料基质等相关领域的高性能应用。羽绒纤维（Down-fiber, DF）是自然界中含量最丰富的蛋白质纤维，具有独特的羽干、羽枝和羽小枝等多级结构^[17]。此外，DF 具有优异的机械性能，这得益于其较高含量的硬角蛋白二硫键（ $-\text{S}-\text{S}-$ ）和突出的绝缘性能，这得益于其低密度和截面中空结构^[18]。与其他增强体（如聚酰亚胺纤维、玻璃纤维和碳纤维）在一维方向上实现增强效果相比，将 DF 作为增强体，同时保留其多级结构，可以开发出精致的三维（3D）结构增强体，并可能成为增强气凝胶（如 SF 气凝胶）的潜在有效和简便的方法。

近年来，个人热管理因其能够在严寒特殊的环境条件下给人类身体提供热舒适性而备受关注^[19,20]。然而，与织物处理相关的传统技术，例如在纤维或纱线中掺入功能性添加剂以及织物涂层，都受到其隔热性能差的极大限制。尽管多孔无机材料（包括 SiO_2 气凝胶、 Al_2O_3 气凝胶和石墨烯气凝胶纤维）表现出更好的隔热性能，但它们也存在一些缺点，包括低脆性、较差的编织性和复杂的制备工艺^[21-23]。聚合物气凝胶纤维结合了高隔热性能、易于编织性和可行的结构可调节性，在个人热管理方面取得了重大进展^[24]。尽管这些气凝胶纤维具有许多优点，但它们主要由合成或石油衍生的材料组成。基于原材料资源的局限性和潜在的环境问题，生物质气凝胶纤维的开发为个人热管理提供了一种更可持续、可回收和环保的替代方案^[25]。但目前生物质气凝胶纤维的机械性能较差，因此需要改善机械性能以增强实际使用中的尺寸稳定性。通过使用高性能纤维、修改制备技术和后处理工艺，可以提高气凝胶纤维的机械性能^[26-28]，且必须进一步提高纤维的隔热性能，才能在高性能个人热防护中实现更多的节能和热舒适性。

基于上述, 本论文开展以羽绒纤维作为增强材料, 采用冷凝干燥等技术制备了羽绒/丝素 (Down fiber@silks fibroin, DF@SF) 复合气凝胶, 系统研究 DF@SF 复合气凝胶的保温隔热性能和力学性能, 根据主要的性能表征进行保温隔热和力学性能机理分析; 后为了进一步实现 SF 气凝胶在纺织品保温领域的应用, 采用以丝素为芯层、醋酸纤维素为壳层制备了醋酸纤维素/丝素 (Cellulose acetate-silks fibroin, CA-SF) 气凝胶纤维, 改变了传统制备工艺, 如 CA 的溶解、湿法纺丝及其后处理工艺, 制得了连续、高强、多孔、纤细的 SF 蚕丝基复合气凝胶纤维, 研究其 SF 纤维气凝胶的微观结构和力学性能, 通过 COMSOL Multiphysics 软件进行热传热模拟, 阐述其保温隔热作用机理。

1.2 生物质气凝胶的主要类别

生物质气凝胶是一种以天然生物质 (例如植物纤维素、木质素、壳聚糖或微生物产生的多糖) 为主要原料, 通过化学或物理方法 (如溶胶-凝胶过程) 构建三维纳米级多孔网络, 并采用特殊干燥技术 (如超临界干燥、冻干法或经过表面改性后常压干燥) 制得的轻质固体材料。生物质原料在适当条件下形成连续、三维的纳米多孔骨架结构。该网络结构使材料拥有极高的孔隙率 (通常超过 90%) 和超大的比表面积, 从而赋予其低密度 (往往低于 0.1 g/cm^3) 和优异的热隔绝性能。生物质气凝胶按主体构成成分大致可分为纤维素气凝胶、壳聚糖气凝胶、淀粉基气凝胶、蛋白质基气凝胶等。

1.2.1 纤维素气凝胶

纤维素是一种可再生且可生物降解的天然聚合物。用纤维素制备的气凝胶具有纤维素的再生性、生物相容性和生物降解性, 同时还具有密度低、孔隙率高、比表面积大等其他优点。因此, 它可以应用于吸附和油/水分离、隔热和生物医学应用以及许多其他领域的许多用途。纤维素气凝胶分为三种类型: 纳米纤维素气凝胶、再生纤维素气凝胶和由纤维素衍生物气凝胶^[25]。

1.2.1.1 纳米纤维素气凝胶

纳米纤维素是指具有至少一维空间尺寸在 $1 \sim 100$ 纳米范围内的纤维素材料, 通常表现出较大的比表面积并具备可功能化和改性特性。根据其形态、粒径以及来源的不同, 纳米纤维素气凝胶通常可分为纤维素纳米纤维 (CNF) 气凝胶、纤维素纳米晶体 (CNC) 气凝胶和细菌纤维素 (BC) 气凝胶^[29]。

Sun 等^[30]使用 CNF 纤维素通过将天然纤维素 (如木浆、棉花等) 经过机械或化学方法 (如高压均质或 TEMPO 氧化) 处理; CNC 纤维素通过将天然纤维素 (如木浆、棉花等) 经过酸水解等方法提取出纳米晶体; BC 纤维素通过细菌发酵过程生成。最后溶胶-凝胶工艺将纤维素纳米纤维溶解并凝胶化, 再超临界干燥或冻干等方法去除溶剂, 获得具有稳定孔结构的气凝胶。

1.2.1.2 再生纤维素气凝胶

再生纤维素气凝胶是典型的绿色可持续的纤维素气凝胶, 为纤维素再生提供了一种先进的方法。主要由天然纤维素或其衍生物经过溶解、再生和超临界干燥等步骤制成。纤维素是一种广泛存在于植物中的多糖, 其天然来源使得这种气凝胶在环保和可持续性

方面具有很大的优势。Zeng 等^[31]利用离子液体溶剂，通过溶解、再生和干燥，从牛仔废料中获得具有定向微米级孔结构的纤维素气凝胶。

1.2.1.3 纤维素衍生物气凝胶

纤维素衍生物是通过天然纤维素分子进行化学改性，赋予其新的功能和特性的化合物。常见的纤维素衍生物有：羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、纤维素醋酸酯、纤维素硝酸酯，纤维素乙酸丁酸酯。Wang 等^[32]通过使用 CA 作为交联剂与 CMC 交联、冷冻干燥和热解，成功制备了具有多孔结构的羧甲基纤维素钠衍生碳气凝胶，用于高效太阳能蒸汽生成。

1.2.2 壳聚糖气凝胶

壳聚糖是一种天然高分子多糖，主要来源于甲壳类动物（如虾、蟹）的外壳，以及某些植物的茎叶和菌类的细胞壁等。其化学结构为由氨基葡萄糖（脱乙酰单位）和 N-乙酰葡萄糖胺（乙酰单位）通过 β -(1-4)糖苷键连接而成的线性多糖。壳聚糖是由甲壳素（部分脱乙酰化而得，其脱乙酰度对其溶解性、化学反应活性以及生物相容性等性质具有重要影响。^[33]。壳聚糖的物理化学特性和功能特性可以通过多种化学修饰来改善，例如接枝反应，单甲基修饰等^[34]。因此，壳聚糖的化学改性以增强壳聚糖气凝胶的机械强度和结构特性可以相对简单地设计和完成。其气凝胶的制备主要包括三个制备步骤：溶胶-凝胶反应（凝胶化）、网络完善（老化）和凝胶-气凝胶转变（干燥）^[35]。

1.2.3 淀粉基气凝胶

淀粉是一种低成本的食品级可生物降解的材料，可以在没有交联剂的情况下通常形成凝胶的网络结构。淀粉是一种由葡萄糖单元组成的多糖，从化学上可以分为直链淀粉和支链淀粉两种类型。直链淀粉是由一条条线性分子构成的，这些分子由 α -(1,4)连接的 D-吡喃葡萄糖单元的短链组成。而支链淀粉则是由高度支化的葡萄糖链构成的，除了有 α -(1,4)连接外，还可以通过 α -(1,6)键形成分支^[36]。

直链淀粉通常呈现无规则的薄片结构，而支链淀粉则形成有规则排列的结晶薄片。这种结构差异导致了两种在溶解性、糊化特性、流变行为和凝胶形成上有显著的不同。一般来说，直链淀粉更容易形成坚固的凝胶，而支链淀粉则表现出较高的溶解度和粘度的凝胶。在淀粉基气凝胶的制备过程中，通常包括两个主要步骤：首先是形成淀粉基水凝胶，然后通过干燥过程去除水分，最终得到气凝胶^[37]。

1.2.4 蛋白质基气凝胶

蛋白质由氨基酸构成，氨基酸是蛋白质的基本单元。氨基酸由氨基（ $-\text{NH}_2$ ）和羧基（ $-\text{COOH}$ ）组成，它们通过肽键相连形成多肽链。蛋白质的结构形态可以分为四个层次：①一级结构，指其氨基酸的线性序，氨基酸通过肽键连接，形成多肽链。②二级结构，是蛋白质链中局部区域的空间排列，结构几何形态主要包括： α -螺旋、 β -折叠和随机卷曲，通常由氢键等弱相互作用力稳定。③三级结构，指整个多肽链的三维折叠，即蛋白质分子通过不同的化学键（如氢键、离子键、范德华力、二硫键等）形成紧凑的三维结构。④四级结构，指多个蛋白质亚基通过非共价相互作用或共价键（如二硫键）结合形

成的复合物^[38]。常见的蛋白有：明胶、乳清蛋白、大豆蛋白、角蛋白、丝素蛋白等。蛋白质基气凝胶制备过程主要步骤：溶胶-凝胶过程和干燥过程。

1.3 生物质气凝胶的应用

1.3.1 保温

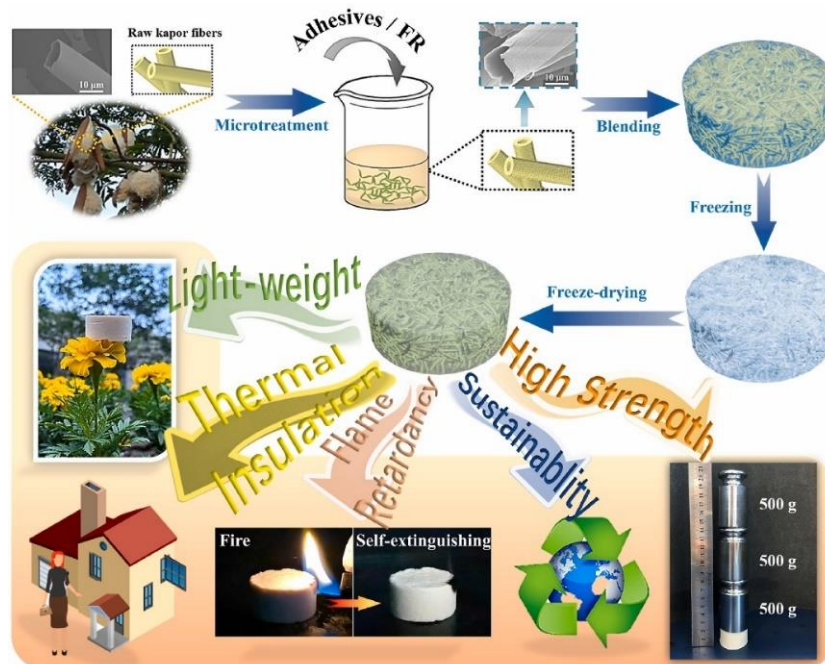


图 1-1 KF 气凝胶复合材料的构建过程和多功能性^[43]。

Fig. 1-1 Construction process and multifunctionality of KF aerogel composites^[43]。

保温材料在提高能源效率和减少能耗方面具有重要作用，因其出色的保温性能，已广泛的应用于服装、建筑、航天等领域^[41]。优异的保温材料能够降低热损失，提高热管理效率，在极端环境下尤为关键。生物质气凝胶因其低密度、高孔隙率、较大比表面积、良好的机械强度且具有生物质性和环境友好性，在作为保温材料时展现出了巨大的应用潜力^[41,42]。

Xu 等^[43]等以天然中空绝缘动物毛发为灵感，利用空心木棉纤维（KF）、粘合剂聚乙烯醇（PVA）和阻燃交联剂双胍膦酸盐（BGP）构建了管状气凝胶的 3D 网络结构。如图 1-1 所示，通过冷冻成型和冷冻干燥，成功制备了集保温、高强度和防火安全于一体的多功能管状气凝胶。KF-PVA-BGP 气凝胶的热导率降低到 $0.0531 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，其抗压强度提高到 1.64 MPa 。同时，阻燃交联剂 BGP 的掺入促进了 KF-PVA 气凝胶的降解和炭化，起到阻燃作用。此外，与商用 PS 绝缘板相比，KF-PVA-BGP 复合材料除了具有优异的隔热和防火安全性能外，还具有可回收、可持续和可生物降解的特点。这种多功能可回收生物基气凝胶在新兴领域显示出巨大的应用潜力。

1.3.2 环境修护

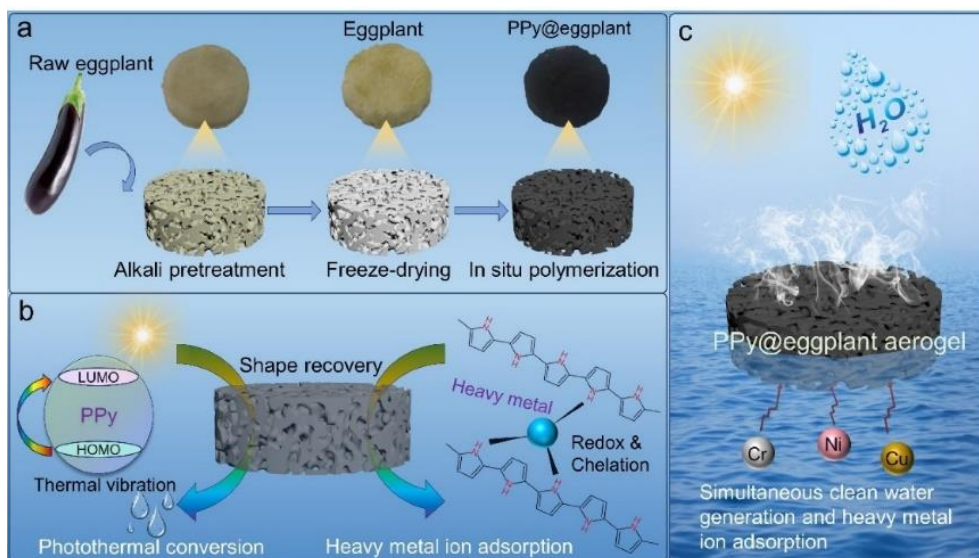


图 1-2 PPy@eggplant 气凝胶的制备和应用: a) PPy@eggplant 气凝胶的制备; b&c) PPy@eggplant 气凝胶同时产生清洁水和重金属离子吸附的示意图^[46]。

Fig. 1-2 PPy@eggplant aerogel preparation and application: a) Preparation of PPy@eggplant aerogel; b&c) Schematic diagram of PPy@eggplant aerogel simultaneously generating clean water and adsorbing heavy metal ions^[46]。

生物气凝胶因其优异的吸附性、三维孔隙结构、高孔隙率和环境友好性，在水污染治理、土壤修复、大气净化和二氧化碳捕集等环境修复领域具有广泛的应用价值。作为一种可持续的高性能绿色材料，生物气凝胶能够有效去除重金属离子、染料、油类污染物和其他有机污染物，从而显著提升环境修复效率^[44,45]。

Li 等^[46]开发了聚吡咯 (PPy) 改性的天然茄子 (PPy@Eggplant) 气凝胶 (图 1-2 a)。所制备的 PPy@Eggplant 气凝胶在吸收水分后，无论经过多次挤压和扭曲，都具有令人印象深刻的形状恢复能力，这有助于在长期应用中保持使用稳定性。此外，由于多孔结构中 PPy 均匀分布和多次光衍射/散射 (孔隙率为 92.16%)，PPy@Eggplant 气凝胶实现了 98.48% 的太阳光吸收率、优异的补水能力 (图 1-2 b)。这些结果都有助于提高使用设计的生物质复合气凝胶处理重金属离子废水时同时产生清洁水和吸附重金属离子的性能 PPy@eggplant (图 1-2 c)。

1.3.3 能源储存与转换

在能源存储与转换应用中，生物质气凝胶因其独特的纳米级多孔结构、超高比表面积、良好的导电性和优异的稳定性，被广泛研究用于超级电容器、电池电极、燃料电池催化剂载体、热能存储以及二氧化碳捕集等领域^[47]。

Ma 等^[48]以聚丙烯酰胺/木质纤维素复合气凝胶为前驱体制备了三维 (3D) 多孔碳 (CPCAs)，在均匀活化多孔碳的同时实现氮掺杂。所得 CPCA 显示出丰富的介孔、富集微孔和高达 2063 m²/g 的高比表面积。因此，CPCA 表现出 312 F/g 的高比电容 (在 0.5 A/g 时)，以及在 10000 次循环后 98.16% 的电容保持率，表现出优异的循环性。

1.3.4 生物医药学

在生物医药学中具有广泛应用。因高比表面积和多孔结构使其成为药物载体、生物传感器、组织工程支架和抗菌的理想材料。生物质气凝胶能够缓慢释放药物、促进细胞生长、提供伤口保护，并在疾病诊断中发挥重要作用，其在医学领域的具有巨大应用价值^[49]。

Deng 等^[50]使用纳米纤维复合和冷冻干燥技术制造了具有多孔网络结构的载壳聚糖寡糖 (COS) 的纳米纤维复合壳聚糖 (CS) 气凝胶 (COS-NFS/CS)。气凝胶的核心层具有 60% 的 COS 载率，使 COS-NFS/CS 气凝胶能够显著抑制卵巢癌细胞的迁移和增殖。同轴纤维独特的壳芯结构和气凝胶的多孔网络结构使 COS-NFS/CS 气凝胶能够在 30 天内稳定缓慢地释放 COS，有效减少 COS 的初始爆发性释放。此外，COS-NFS/CS 气凝胶表现出良好的生物相容性和降解性并促进血管生成，从而促进术后的伤口愈合。

1.3.5 电磁屏蔽干扰

生物质气凝胶在电磁屏蔽干扰方面的应用是近年来研究的一个重要方向之一。电磁干扰是现代电子设备等面临的一个重大问题，尤其是在高频和微波频两段。生物质气凝胶由于其独特的多孔结构和可调性能，成为了潜在的环保和高效的电磁屏蔽材料，具有实际的应用价值^[51]。

Wang 等^[52]通过冷冻干燥和两阶段碳化制备了氧化石墨烯纳米片 (GONS) /纤维素复合碳气凝胶，该气凝胶具有分层多孔结构和异质导电网络，在 X 波段下 EMI SE 达到 97.3 dB，展现出优异的电磁屏蔽性能，且在 68.9 mg/cm³ 的低密度下吸收系数为 0.69。其高效屏蔽性主要源于多重反射、界面极化、传导损耗等多重机制，能够有效吸收和转化电磁波为热能。该材料的设计为平衡高 EMI SE 和高吸收系数提供了有利的方案，在航空航天等领域表现出实际的应用潜力。

1.3.6 催化与传感

在催化方面，生物质气凝胶作为绿色、高效的催化剂或催化载体，广泛应用于能源转化和环境保护等领域。在传感领域，生物质气凝胶凭借其优异的吸附性能和赋予电化学后的传感特性，可用于气体、湿度和生物传感器的开发，尤其在环境监测和健康检测中具有巨大的应用潜力。

Jiang 等^[53]设计了一种特殊的超分子组装结构，成功制备了具有规则木质结构和高弹性的生物质基复合气凝胶。基于生物质的复合气凝胶可在 90% 的严重应变下使用，并且在 50% 的压缩应变下循环 500 次后具有 93% 的高保留率，表现出出色的抗疲劳性和稳定的应变电流响应。基于生物质复合气凝胶的压力传感器不仅在极宽的工作压力范围内 (0 ~ 43 kPa) 上表现出高灵敏度，而且在 -196 °C 的恶劣温度条件下也表现良好。

1.4 生物质气凝胶材料保温隔热的机理与测试

1.4.1 保温隔热机理

多孔材料中的热传递主要通过三种基本方式进行：热对流、热传导和热辐射^[54]。热对流发生在流体中，热粒子通过流动的介质将热量从一个区域传递到另一个区域。在气

凝胶中，由于材料尺寸为纳米级的多孔直径，气体对流的影响通常可以忽略，这大大减少了热对流的热传递。热传导则是通过微观能量载体如分子、原子、自由电子等运动来传递热量。气凝胶作为一种纳米多孔材料，其孔隙率可达 80~99.8%，内部充满多而致密的孔壁，这些孔壁既能热折射、热辐射，显著抑制了热辐射散热^[27]。有效导热系数（ λ 也称为总热导率）表示了多孔介质的热传导。图 1-3 说明了多孔材料中的传热类型，其总方程公式为：

$$\lambda = \lambda_{gas} + \lambda_{solid} + \lambda_{con} + \lambda_{rad} \quad (1-1)$$

其中， λ 代表总热导率， λ_{gas} 代表气体热传导， λ_{solid} 代表固体热传导， λ_{con} 代表热对流， λ_{rad} 代表热辐射。

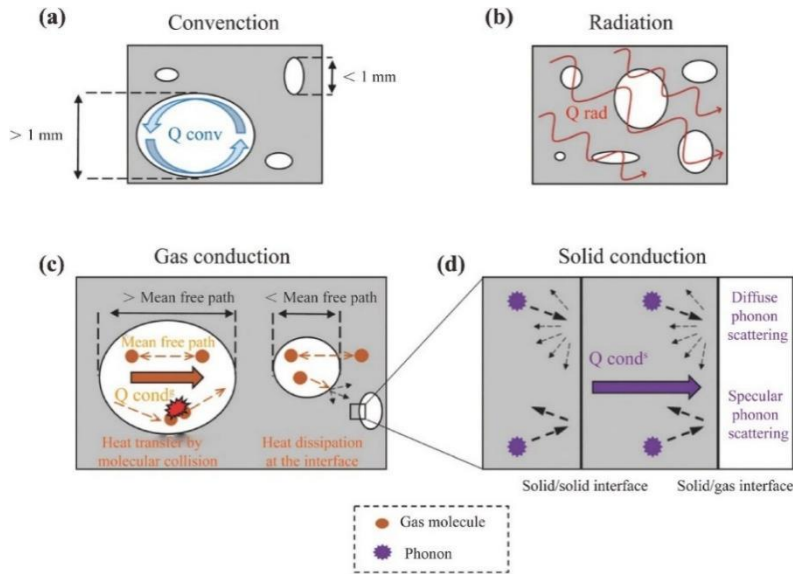


图 1-3 多孔材料中的传热类型: a) 热对流; b) 热辐射; c) 气体传导的热传递, 包括气固界面的耦合效应; d) 固态传导, 强调界面处的漫反射和镜面光声子散射^[55]。

Fig. 1-3 Types of heat transfer in porous materials: a) convection; b) radiation; c) heat transfer by gas conduction, including coupling effects at the gas-solid interface; d) solid-state conduction, emphasizing diffuse reflection at the interface and specular photo phonon scattering^[55]。

热对流（图 1-3 a）要求气体在材料内部的温度梯度间进行传输；因此，当绝热材料的孔径足够小（ $<1 \text{ mm}$ ）时，热对流的传热可以忽略不计。热辐射（图 1-3 b）在环境温度和压力条件下正常的情况下可以忽略，这是热绝缘应用的主要研究领域，但在高温环境和真空条件下，辐射传热可能变得显著。然而，一些研究表明，当多孔材料的有效热导率和密度较低时，辐射传热仍需考虑。气体热传导取决于孔径和气体分子在多孔结构中的平均自由程（图 1-3 c），还受到多孔材料的密度和比表面积的一些影响。固体热传导对热导率的贡献可以通过界面处的声子散射来降低（图 1-3 d），这种现象通常被称为界面热阻。因此，纳米结构和纳米多孔材料由于其固-固和固-气界面的声子散射作用，会表现出较低的固体传导贡献^[55]。

1.4.2 测量方法

由于对绝缘多孔材料的合成产生了浓厚兴趣，人们已经开发出多种测量其热导率的技术。这些方法主要分为不同类别，依据测量热导率的方式，可分为稳态测量法和瞬态测量法^[56]。

传统的稳态测试方法是使用热流计装置测量传热的。热通量测量和保护热板装置被认为是较为精确的热表征技术方法。其原理基于在样品的上下两侧形成一个温度差，这个温度差在时间上基本保持不变。材料额热传导过程可以通过用傅里叶定律来描述，其中傅里叶定律来表明，热通量与材料的面积、热导率和温度梯度的乘积成正比，公式如下：

$$\lambda = \frac{Qd}{A \Delta T} \quad (1-2)$$

其中， Q 是通过样品的热传递(W)， A 是发生热传递的区域(m^2)， d 是样品厚度(m)， ΔT 是样品表面之间的温差(K)。

瞬态技术可以检测暴露于热脉冲的样品中的能量耗散。瞬态技术通常用于测量较小样品的热导率。虽然有时可以解决传感器和样品之间的接触问题，但大多数方法都需要热电偶和样品之间有良好的接触^[55]。

1.4.3 数值模拟

在热模拟方面，气凝胶的低热导率使其成为理想的热隔离材料。因其多级多孔的纳米级网络结构，气凝胶的热传导机制主要包括固相热导热、气相热导热和热辐射导热等多种模式。研究人员通常结合数值模拟和实验数据来一起研究，以更加合理的深入探讨气凝胶的保温隔热机理，并优化其微观的多孔结构以提高隔热性能^[57]。目前，常见的热模拟方法主要包括：分子动力学模拟、格子玻尔兹曼方法、有限元分析和直接模拟蒙特卡罗方法。能量守恒定律是分析所有传热问题的最基本的原则，其在能量守恒的传热控制方程为：

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot q = q_{gen} \quad (1-3)$$

其中， u 是单位质量的内能(J/kg)， q 是热流密度矢量(W/m^2)， q_{gen} 是单位质量的内热源(W/kg)。

1.5 蚕丝基气凝胶保温隔热材料的研究现状

丝素气凝胶是以原蚕丝为原料，具有成本低、来源广泛、天然等特点，同时因为优异的生物相容性和生物降解性使其在多个应用行业中具有良好的使用价值优势。根据研究发现，SF气凝胶的导热系数极低，仅为 $0.026 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ，接近空气的导热系数($0.023 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[14]，这表明它在保温隔热方面表现卓越。其优秀的隔热性能主要是由于丝素气凝胶具有：①低密度和高孔隙率，显著降低了热传导；②红外线反射，减少热辐射的传递；③孔径效应，气凝胶的孔径接近或小于空气分子的平均自由程(约70 nm)，从而显著降低了热对流的影响。综上所述，SF气凝胶不仅具有优异的保温隔热性能，还因其独特的生物特性，在各个领域展现了巨大的应用价值潜力。

1.5.1 蚕丝基气凝胶在保温隔热领域的研究现状

Maleki 等^[58]通过从蚕茧中提取丝素蛋白 (SF) 生物聚合物通过凝结等工艺制备了机械坚固的 SiO_2 -SF 杂化物气凝胶。结果表明, SiO_2 -SF 杂化物气凝胶具有低密度 (ρ_x , 平均值为 $0.11 \sim 0.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、高孔隙率 (约 90%)、高比表面积 (约 $400 \sim 800 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 以及出色的压缩回弹性 (高达 80% 的应变)。杨氏模量比原始二氧化硅气凝胶高出三个数量级。此外, SiO_2 -SF 杂化气凝胶具有阻燃性, 并表现出优异的隔热性能, 导热系数 λ 为 $0.033 \sim 0.039 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

Maleki 等^[59]通过创建各种一维、二维和三维海泡石 (Mg) 的次生陶瓷成分的互穿网络进行 $\text{Mg}_2\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_9\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), 以及自组装 SF 生物聚合物内部的二氧化硅纳米结构, 以及随后的单向冷冻铸造和干燥所得的水凝胶, 获得了具有气凝胶特性的复合材料。所获得的气凝胶具有低堆积密度 ($\rho_b=0.059 \sim 0.090 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、低导热率 ($\lambda=0.035 \sim 0.042 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 以及高热稳定性 (高达 $\sim 260^\circ\text{C}$)。此外, X-AeroSF 复合多孔结构中有趣的各向异性使热能够沿着对齐的孔向散热, 从而减少加热侧的局部过热。结果, 相对于孔片的垂直方向的隔热性得到了改善。

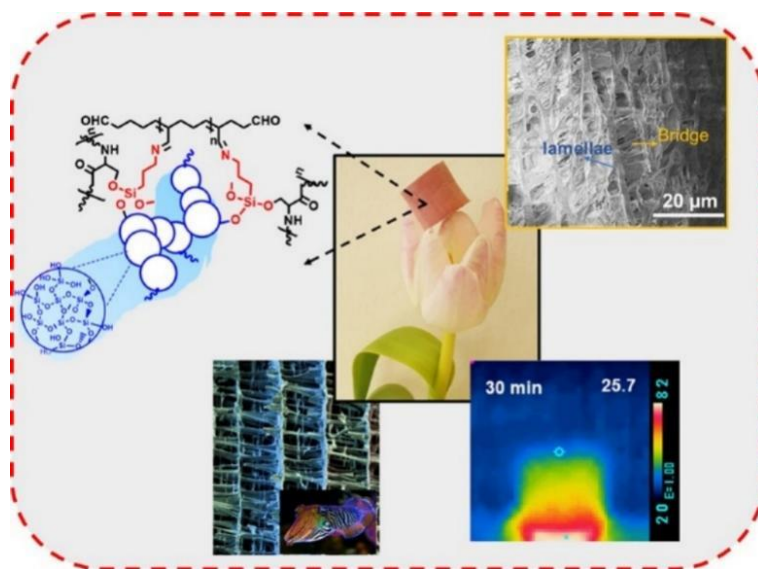
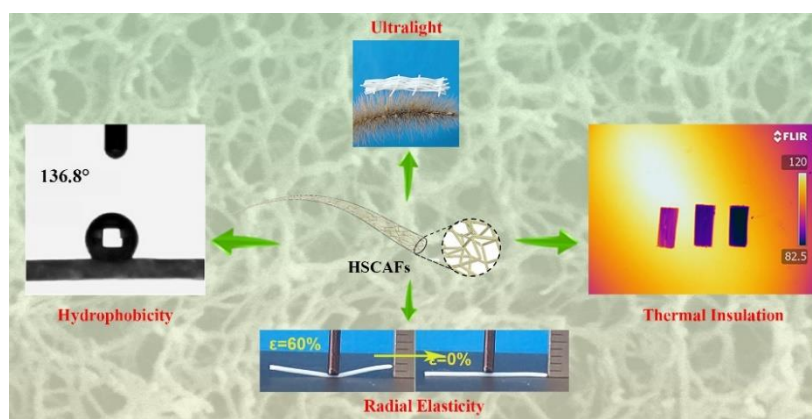


图 1-4 X-AeroSF 复合气凝胶^[59]。

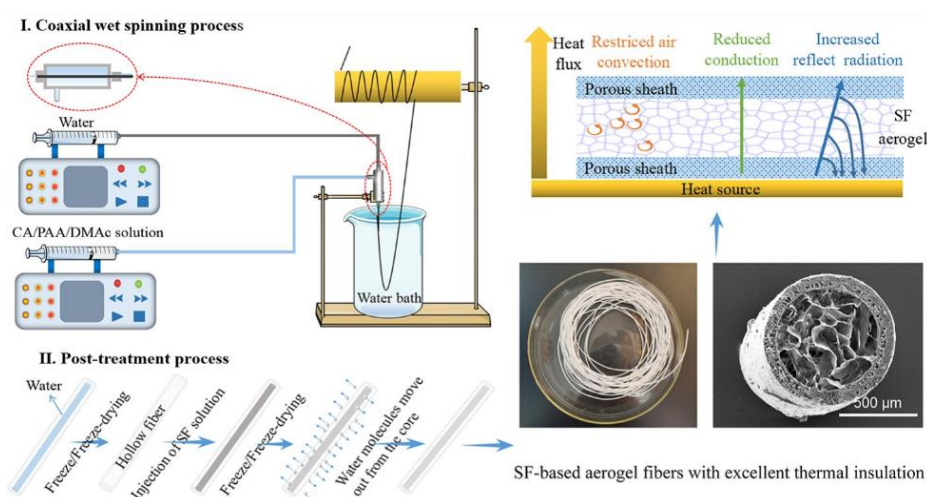
Fig. 1-4 X-AeroSF composite aerogel^[59].

综上所述, 纯 SF 气凝胶脆性大、易碎, 难以直接应用, 研究者们通过将蚕丝蛋白与其他材料, 如二氧化硅、MXene 等, 结合形成复合气凝胶, 以期获得较好的力学性能和优异的隔热性能。

1.5.2 蚕丝基气凝胶纤维在保温隔热领域的研究现状

图 1-5 丝素蛋白-琼脂糖复合气凝胶纤维^[60].Fig. 1-5 Silk fibroin-agarose composite aerogel fibers^[60].

Du 等^[60]通过湿法纺丝和快速凝胶将琼脂糖与丝素蛋白混合，然后进行溶剂置换和超临界二氧化碳处理，制备了简单的连续丝素蛋白-琼脂糖复合气凝胶纤维（SCAFs）。其中，使用具有热可逆凝胶特性的琼脂糖物理方法实现了 SCAF 的快速凝胶化，简化了制备过程。使用简单的化学气相沉积（CVD）方法制备疏水性丝素蛋白-琼脂糖复合气凝胶纤维（HSCAFs）。CVD 后，HSCAFs 的凝胶骨架均匀地涂有含有甲基的二氧化硅层，赋予它们出色的径向弹性。HSCAFs 表现出低密度（ $\leq 0.153 \text{ g/cm}^3$ ）、大比表面积（ $\geq 254.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、高孔隙率（91.1 ~ 4.7%）和优异的疏水性（水接触角为 136.8° ）。更重要的是，它们在低温（ -60°C ）或高温（ 140°C ）环境中表现出优异的隔热性能。所设计的 HSCAF 可能为制备用于个人热管理的高性能气凝胶纤维提供一种新方法。

图 1-6 CA/PAA 包裹的 SF 气凝胶纤维^[61].Fig. 1-6 CA/PAA-encapsulated SF aerogel fibers^[61].

Yang 等^[61]使用同轴湿法纺丝制备醋酸纤维素/聚丙烯酸（CA/PAA）中空纤维，然后将丝素蛋白（SF）溶液注入中空纤维中，经冻干后成功构建了 CA/PAA 包裹的面向纺织保温的 SF 气凝胶纤维。护套（CA/PAA 中空纤维）具有多尺度多孔结构，包括微孔（ $11.37 \pm 4.01 \mu\text{m}$ ）、亚微米孔（ $217.47 \pm 46.16 \text{ nm}$ ）以及内表面（ $44.00 \pm 21.65 \text{ nm}$ ）和外表面（ $36.43 \pm 17.55 \text{ nm}$ ）的纳米孔，这对 SF 气凝胶芯的形成至关重要。此外，多孔

CA/PAA 包裹的 SF 气凝胶纤维具有许多优点,例如低密度(0.21 g/cm^3)、高孔隙率(86%)、高断裂强度($2.6 \pm 0.4 \text{ MPa}$) 以及潜在的连续和大规模生产。多尺度多孔护套和超低密度 SF 气凝胶芯的精细结构协同抑制空气流通并限制对流传热。同时,气凝胶纤维的高孔隙率削弱了传热,而 SF 气凝胶蜂窝壁阻止了红外辐射。结果表明,由这些气凝胶纤维组成的织物在-20 至 100°C 的宽工作温度下表现出优异的隔热性能。。

Xu 等^[62]通过引入了同轴湿法纺丝,将聚乙二醇(PEG)封装在由热塑性聚氨酯(TPU)包裹的氧化石墨烯/丝素蛋白(GO/SF)芯内,形成坚固的核壳结构。所得的 GO/SF@TPU 气凝胶纤维表现出优异的拉伸强度(17.21 MPa)和韧性($136.8 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$),同时在不同的湿度下保持形状稳定性。随后的 PEG 浸渍产生具有高潜热($86.66 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)的 GO/SF@TPU-PEG 复合相变纤维(PCF)和低导热率($0.0863 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),实现高效的蓄热和保温。这些 PCF 在 100°C 时保持 26.4°C 的温度梯度,表现出卓越的热调节性能。

综上所述,蚕丝基复合气凝胶纤维因其优异的隔热性能、良好的生物相容性和可持续性,成为保温隔热领域中的重要研究方向。

1.6 本论文的主要研究目标、内容和创新点

1.6.1 主要研究目标

本论文基于对目前 SF 气凝胶研究现状的分析,基于添加 DF 对 SF 气凝胶的结构、力学性能和保温隔热性能的影响机制,提出 3D 纤维增强型 SF 复合气凝胶的力学性能作用机制和保温隔热机理。根据目前生物质气凝胶纤维存在的问题,通过改善溶解体系、湿法纺丝牵伸以及热处理工艺制备 CA-SF 气凝胶纤维,研究其对结构性质、力学性能和保温隔热的影响机制,提出 CA-SF 气凝胶纤维的溶解机理、力学性能作用机制和保温隔热机制。为蚕丝基功能复合材料构建及开发在个人热管理和绿色材料建筑领域提供了一定的理论依据。为此,通过研究,本论文实现以下三个目标:

(1) 优化制备参数,制备高孔隙率、高保温性、良好力学性能的 DF@SF 气凝胶,探究其力学性能和保温隔热性能,提出力学性能作用机制和保温隔热机理。

(2) 通过改善制备技术,获得高性能 CA-SF 复合气凝胶纤维,分析结构性质和力学性能,揭示溶解机理和力学性能作用机制。

(3) 分析 CA-SF 复合气凝胶纤维保温隔热特性,同时构建 CA-SF 复合气凝胶纤维模型,进行 COMSOL 隔热模拟,揭示保温隔热机理。

1.6.2 本论文的主要内容

本课题根据原料的结构特征和保暖特性,构建蚕丝基功能复合材料。通过系统分析不同参数下的 SF 复合气凝胶结构和性能的规律,制备丝素/羽绒复合气凝胶,将阐述 3D 纤维增强型 SF 复合气凝胶的力学性能作用机制和揭示复合气凝胶保温隔热机制。后为了将 SF 气凝胶更好的应用于纺织保温领域,拟制备 1D 的 SF-CA 复合气凝胶纤维,阐述其溶解机理,配合 COMSOL Multiphysics 软件研究其保温隔热性能。具体研究内容如下:

(1) 蚕丝基功能复合材料构建及性能表征。对脱胶后的蚕丝进行溶解、透析、过滤得到蚕丝水溶液，冷冻干燥羽绒纤维和蚕丝的混合水溶液，制备 DF@SF 气凝胶，通过 SEM、EDS、FTIR、XPS 等测试研究其不同配比的羽绒与 SF 制备的复合气凝胶的孔隙率、微观形貌、结构、保温隔热、力学性能等；改变其 CA 的溶解、湿法纺丝及其后处理工艺，制备 CA-SF 复合气凝胶纤维，通过 SEM、FTIR、DSC 等测试研究其制备的复合气凝胶纤维的孔隙率、微观形貌、结构、溶解机理、力学性能等，配合 COMSOL 隔热模拟研究其气凝胶纤维的保温隔热性能。

(2) DF@SF 复合气凝胶保温隔热性能研究。探究不同 DF 含量的 DF@SF 气凝胶以及气凝胶气度对保温隔热性能的影响，确定最优的 DF@SF 气凝胶。对 DF@SF 气凝胶进行压缩和压缩回弹以及压缩循环测试，分析 DF 对 SF 气凝胶力学性能的影响，根据以上研究内容阐述了 DF@SF 气凝胶的力学性能增强机理。对 DF@SF 气凝胶进行冷热条件的下的保温隔热测试、热稳定和热循环测试，分析 DF 对 SF 气凝胶保温隔热性能的影响，综合以上研究内容，提出了 DF@SF 气凝胶保温隔热机制。

(3) CA-SF 复合气凝胶纤维保温隔热性能研究。探究不同 LiCl/DMAC 体系溶解 CA、湿法纺丝牵伸比、以及热处理制得 CA 中空气凝胶纤维对力学性能的影响，确定最优的 CA-SF 气凝胶纤维。对 CA-SF 气凝胶纤维进行化学结构分析和力学拉伸测试，分析其对结构性质和力学性能的影响，根据以上研究内容提 CA 的溶解机理和力学性能增强机制。对 CA-SF 气凝胶纤维进行尺寸稳定性测试，探讨了其实用性以及耐用性。对 CA-SF 气凝胶纤维进行冷热条件下的保温隔热测试、与不同传统面料的保温隔热测试比较、热稳定性测试、COMSOL 隔热模拟和户外测试，分析 CA-SF 气凝胶纤维的保温隔热性能，总结以上研究内容，提出了 CA-SF 气凝胶纤维的保温隔热机制。

1.6.3 本论文的主要创新点

气凝胶作为隔热保温材料尚有一些不足，其力学性能较差，无法达到长效的保温效果。针对以上现象，本文旨在解决气凝胶作为保温材料的不足，制备出具有实际应用价值的气凝胶保温材料，并使其向保温隔热、节能、多功能化方向发展。因此，本课题研究特色与创新之处为：

(1) 基于羽绒的出色的保温性能和高度的可压缩性和弹性制得高保温性、较好的变形能力和抗压性能的丝素/羽绒复合气凝胶，改善 SF 气凝胶原来内部结构，为 SF 气凝胶的保温性能和力学性能的提升提供了新的策略。

(2) 基于核壳结构设计，制备连续、多孔、优异保温隔热和良好力学性能的 SF 基复合气凝胶纤维，为 SF 气凝胶纤维的功能化、生产应用化提供了新的思路。

第2章 蚕丝基功能复合材料的构建及性能表征

2.1 引言

目前改善气凝机械性能（尤其是蚕丝气凝胶），以便在隔热和其他相关领域实现高性能应用仍然是一个挑战。羽绒纤维（DF）是自然界中含量最丰富的蛋白质纤维，具有独特的羽干、羽枝和羽小枝等多级结构^[17]。此外，DF 具有优异的机械性能，这是由于其较高含量的硬角蛋白二硫键（-S-S-）和突出的绝缘性能，这得益于其低密度和截面中空结构^[18]。因此与其他增强体（如聚酰亚胺纤维、玻璃纤维和碳纤维）在一维方向上实现增强效果相比，将 DF 作为增强体，同时保留其多级结构，可以开发出精致的三维（3D）结构增强体。

随着绿色发展的兴起，生物质气凝胶纤维为个人热管理提供一种更加可秩序、可回收且具有环保的替代方案。生物质气凝胶纤维凭借其低密度、高孔隙率以及优异的热绝缘性能，在绿色功能材料领域展现出巨大的应用价值潜力。然而，由于其结构导致机械性能较为脆弱，难以满足在实际使用中的长期稳定性。因此，提升生物质气凝胶纤维的机械性能成为研究的关键。为实现这一目标，可以通过多种方法进行改进，例如引入高性能增强纤维以增强纤维的强度和韧性。优化制备工艺，以改善纤维的微观结构和孔隙分布。此外，通过后处理工艺如化学交联、热处理或表面涂层等，进一步提升纤维的抗压性和耐久性。这些方法有助于突破生物质气凝胶纤维在实际应用中的性能瓶颈，从而为可穿戴设备、智能纺织品以及高效热管理等领域提供更加可靠和参考的解决方案^[26-28]。

综上所述，本章采用冷冻干燥等技术制备 DF@SF 复合气凝胶，后为了进一步实现 SF 气凝胶在纺织品保温领域的应用，通过改变其 CA 的溶解、湿法纺丝及其后处理工艺制备 CA-SF 复合气凝胶纤维，并对其性能进行表征。主要内容有：（1）DF@SF 气凝胶的制备及性能表征。对脱胶后的蚕丝进行溶解、透析、过滤得到蚕丝水溶液，冷冻干燥羽绒纤维和蚕丝的混合水溶液，制备 DF@SF 气凝胶，通过 SEM、EDS、FTIR、XPS 等测试研究其不同配比的羽绒与 SF 制备的复合气凝胶的孔隙率、微观形貌、结构、保温隔热、力学性能等。（2）CA-SF 复合气凝胶纤维的制备及性能表征。改变其 CA 的溶解、湿法纺丝及其后处理工艺，制备 SF-CA 复合气凝胶纤维，通过 SEM、FTIR、DSC 等测试研究其制备的复合气凝胶纤维的孔隙率、微观形貌、结构、溶解机理、保温隔热、力学性能等。

2.2 DF@SF 复合气凝胶的制备及其性能表征

2.2.1 实验部分

2.2.1.1 实验材料和试剂

生蚕丝由浙江嘉兴丝绸有限公司提供；原料 DF 由东龙家纺有限公司提供；无水氯化钙（CaCl₂，AR，99.5%）和尿素（NH₂CONH₂，AR，99.5%）购自中国上海阿拉丁；十二烷基苯磺酸钠（SDBS，AR）和碳酸钠（Na₂CO₃，AR）购自上海国药化学试剂有限

公司；透析袋（截留分子量 8 ~ 14 kDa）由美国施莱登公司提供；去离子水来自实验室净水系统（高新仪器仪表有限公司，中国）。

2.2.2.2 DF@SF 气凝胶的制备



图 2-1 DF@SF 气凝胶的制备过程示意图.

Fig. 2-1 Schematic diagram of the preparation process of DF@SF aerogel.

DF@SF 复合气凝胶的制备如图 2-1 所示：

(1) 蚕丝水溶液的制备。将生蚕丝置于 90 °C 的尿素溶液（8 mol/L）中 3 h，用去离子水冲洗 3 次，40 °C 烘干，然后将脱胶丝溶解于 $\text{CaCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液（摩尔比为 1:2:8）中，在 80 °C 下搅拌约 30 min，得到 SF/ CaCl_2 溶液。使用透析袋（MWCO 为 8 ~ 14 kDa）在去离子水中透析 3 天。最后通过过滤除去杂质，得到 SF 溶液。然后将 SF 溶液用水稀释至 2 wt%，并保存在 4 °C 的冰箱中，以备以后使用。

(2) DF@SF 复合气凝胶的制备。将 SDBS 添加到 2 wt% 浓度的 SF 溶液中，并将上述溶液添加到模具中，加入不同质量的 DF。超声处理使 DF 在溶液中分散均匀后，将样品放入冰箱中冷冻 12 h，使样品完全冷冻。最后将冷冻后的样品放入冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h。然后，成功制备了 DF @ SF 复合气凝胶。

2.2.2 测试与表征

2.2.2.1 微观形貌表征

利用场发射扫描电子显微镜（FE-SEM，Hitachi-S4800，日本）和 3D 超景深显微镜（VHX S600E，日本）对 SF 和 DF@SF 气凝胶的形貌进行了研究。通过 ZEISS Gemini SEM 300（德国）测量了 NaCl 处理的 DF@SF 气凝胶的形貌。使用 Image J 程序随机测量至少 200 个孔来计算孔径。

2.2.2.2 能谱分析

通过 2.2.2.1 扫描电子显微镜，选择 mapping 全扫获得样品表面元素分布。

2.2.2.3 化学结构表征

分别通过傅里叶变换红外光谱（FTIR，Thermo Scientific Nicolet 6700，美国）和 X 射线光电子能谱（XPS，Thermo Fisher，ESCALAB 250Xi，美国）测定 SF 和 DF@SF 气凝胶的官能团和表面化学性质。

2.2.2.4 热导率测试

通过热常数分析仪（Hot Disk TPS2500S，瑞典）测量 SF 和 DF@SF 气凝胶的热导率。

2.2.2.5 热重测试

通过热重分析仪（PerkinElmer STA 6000，美国）测试和分析 SF 和 DF@SF 气凝胶的热稳定性，加热速率为 10 °C/min，加热温度范围为 30~600 °C。

2.2.2.6 孔径测试

使用 N₂ 作为吸附源，通过孔径分析仪（Micromeritics APSP 2460，美国）测定 DF@SF 气凝胶的吸附等温线，再用 Barrett-Joyner-Halenda 方法分析孔径分布。

2.2.2.7 孔隙率测试

气凝胶孔隙（ ε ）以下公式计算：

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}\right) \times 100\% \quad (2-1)$$

其中， ρ_a 为气凝胶的堆积密度（g·cm⁻³）， ρ_s 为气凝胶的骨架密度（g·cm⁻³）。骨架密度是通过成分密度的密度加权平均值计算得出的（本研究为 1.464 g·cm⁻³）。

2.2.2.8 力学性能测试

使用万能材料试验机（Meters E43.104，美国）以 2 mm/min 的速率测试 SF 和添加不同 DF 的 DF@SF 气凝胶的压缩性能。此外，DF@SF 气凝胶以 20 mm/min 的应变速率循环压缩进行了测试。每个样品测试 5 次，取平均值。

2.2.2.9 保温隔热性能测试

在隔热性能测试过程中，将相同尺寸（直径 30 mm，高度 30 mm）的 SF 和 DF@SF 气凝胶放置在加热板上（用于高温测试）或下面有 2.5 cm 厚的干冰板金属基材上（用于低温测试），通过热电偶（Testo925，德国）测量样品表面的温度，并使用红外热像仪（FLIR，C5，美国）拍照。环境温度为 25 ± 2 °C，每个样品取平均值 3 次。 $|\Delta T|$ 是气凝胶表面与加热板或金属基板之间温差的绝对值。

2.3 CA-SF 复合气凝胶纤维的制备及其性能表征

2.3.1 实验部分

2.3.1.1 实验材料与试剂

生蚕丝来自浙江嘉兴丝绸有限公司；无水氯化钙（CaCl₂，AR，99.5%）、尿素（CO(NH₂)₂，AR，99.0%）、醋酸纤维素（CA，分子量=50 kDa）和无水氯化锂（LiCl，AR，99.0%）均购自上海阿拉丁公司；二甲基乙酰胺（DMAc，≥99.8%）和无水乙醇（C₂H₅OH，≥99.5%）由上海国药化学试剂有限公司提供；透析袋（截留分子量 8 ~ 14 kDa）由美国施莱登公司提供；去离子水来自实验室水处理系统（高科仪器有限公司，中国）。

2.3.1.2 CA-SF 复合气凝胶纤维的制备

CA-SF 气凝胶纤维的制备如图 2-2 所示：

（1）SF 水溶液的制备。同 2.2.2.2 的 SF 水溶液制备方法一致。

(2) CA 中空凝胶纤维的制备。将不同浓度的 LiCl (0、2、4、6、8 和 10 wt%) 加入 12 g 的 DMAC 溶剂中, 在 80 °C 下搅拌 30 分钟, 直至完全溶解。然后, 加入 2.6 g 的 CA, 在 120 °C 下继续搅拌 6 小时, 得到 CA/LiCl/DMAC 外层纺丝溶液。外层溶液 (CA/LiCl/DMAC) 和内层溶液 (纯水) 被分别装入 10 mL 注射器中, 通过微型注射泵以相同注射速率 600 $\mu\text{L}/\text{min}$ 注入凝固浴 (纯水) 中。随后, 通过前后收集滚筒的不同速率 (1:1、1:2、1:3) 牵伸收集初级纤维。收集的初级纤维在去离子水中浸泡 24 小时, 用来除去残留的 DMAC 和 LiCl。最后, 将 CA 中空纤维在 40 °C 下烘干 24 小时, 得到 CA 中空纤维。

(3) CA-SF 气凝胶纤维的制备。将准备好的 SF 水溶液填充到注射器中, 并通过注射泵以 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速率注入 CA 中空纤维中。接着, 将初生 CA-SF 气凝胶纤维在 -20 °C 下冷冻 12 小时, 然后在 -50 °C 下冻干 48 小时, 得到最终的 CA-SF 气凝胶纤维。

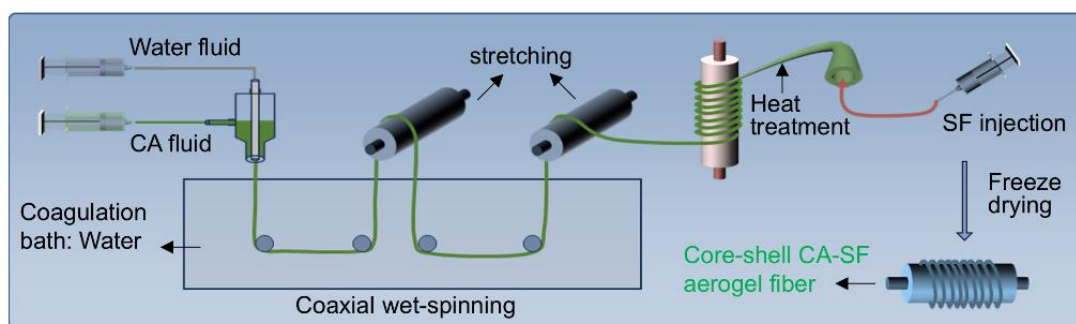


图 2-2 CA-SF 气凝胶纤维的制备过程示意图。

Fig. 2-2 Schematic diagram of the preparation process of CA-SF aerogel fibers.

2.3.2 测试与表征

2.3.2.1 微观形貌表征

利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Hitachi-S4800, 日本) 和超高分辨场发射扫描电镜 (Regulus 8230 SEM, 日本) 对气凝胶纤维截面的形貌进行了研究。用 ImageJ 测量了 CA 中空纤维截面的微孔、亚微米孔和纳米孔的直径, 并取 100 个孔的平均值。

2.3.2.2 结构表征

采用 FTIR 光谱仪 (美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20) 对气凝胶纤维化学结构进行分析。所有光谱在 4000 ~ 500 cm^{-1} 之间记录, 分辨率为 4 cm^{-1} , 每个样品扫描 32 次。采用 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku SmartLab SE) 从 5° 到 60° 对其晶体结构进行了分析。

2.3.2.3 热导率测试

CA-SF 织物的热导率使用热常数分析仪 (Hot Disk TPS2500S, 瑞典) 进行测量。

2.3.2.4 孔径测试

使用 N_2 作为吸附源, 通过孔径分析仪 (Micromeritics APSP 2460, 美国) 测定 DF@SF 气凝胶的吸附等温线, 再用 Barrett-Joyner-Halenda 方法分析孔径分布。

2.3.2.5 孔隙率测试

同 2.2.2.7 一致。

2.3.2.6 力学性能测试

采用万能试验机 (Instron 3365, Instron, 美国) 对中空 CA 纤维、CA 包覆 SF 气凝胶纤维的力学性能进行测试。应变片长度为 20 mm, 应变速率为 2 mm/min。试验样本长度为 4 cm。收集每个配方至少 5 个样品的拉伸强度、杨氏模量和伸长率并取平均值。

2.3.2.7 保温隔热性能测试

CA-SF 气凝胶纤维编织成 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 大小的织物。将样品放置在加热板上, 通过热电偶 (Testo 925, 德国) 测量织物样品的上表面温度, 并使用红外热像仪 (FLIR, C5, 美国) 进行拍照。为了模拟寒冷条件, 将织物放置在金属板上, 下面放有干冰。环境温度为 $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 每个样品的平均值取三次。

2.3.2.8 数值模拟测试

(1) 理论方程构建

研究的流体介质为标准大气压力下的空气。热传导过程遵循傅里叶定律热传导过程中遵循傅里叶定理^[63]:

$$Q = -kA \frac{dt}{dx} \quad (2-2)$$

其中, Q 表示热流密度, k 表示导热系数, A 表示垂直向上的导热面积, $\frac{dt}{dx}$ 表示温度在 X 轴方向上的变化率。

热对流可以用牛顿冷却方程式来描述^[64]:

$$Q_1 = hA(T_1 - T_2) \quad (2-3)$$

其中, Q_1 表示热流密度, h 表示对流换热系数, A 表示传热面积, T_1 和 T_2 分别表示两个接触面的温度。

热辐射能量可由玻尔兹曼定理得出^[65]:

$$Q_2 = A\varepsilon\sigma(T^4 - T_{amb}^4) \quad (2-4)$$

其中, Q_2 表示辐射功率, A 表示织物表面的面积, ε 表示织物表面发射率, σ 表示斯特藩-波尔兹曼常数, T 表示织物表面温度, T_{amb} 表示环境温度。

由于假设热量只沿着织物厚度方向传递, 所以织物的侧面的边界条件均设置为热绝缘, 即与外界没有热交换, 只存在热对流和热辐射。能量守恒定律是分析所有传热问题的最基本的原则, 其在能量守恒的基础上物体稳态传热控制方程为^[66]:

$$\rho C_p \mu \cdot \nabla T = \nabla(k \cdot \nabla T) - Q_1 - Q_2 \quad (2-5)$$

其中 ρ 表示织物密度, C_p 表示织物比热容, μ 表示速度矢量, k 表示导热系数, Q_1 表示织物上表面通过热对流失去的热量, Q_2 表示织物上表面通过热辐射失去的热量。

(2) 物理二维模型构建

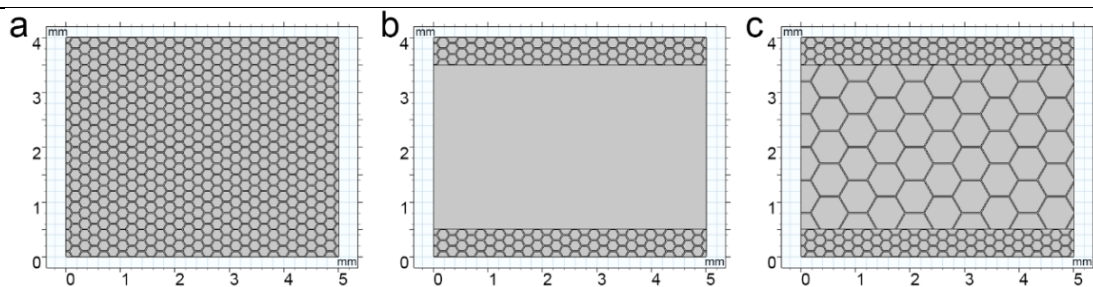


图 2-3 纤维的二维模型: a) CA 固体纤维; b) CA 中空纤维; c) CA-SF 气凝胶纤维。

Fig. 2-3 2D model of fibers: a) CA solid fibers; b) CA hollow fibers; c) CA-SF aerogel fibers.

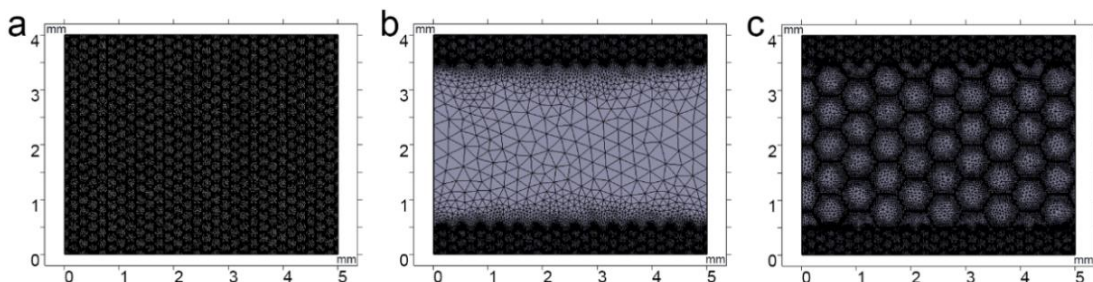


图 2-4 纤维的网格构建: a) CA 固体纤维; b) CA 中空纤维; c) CA-SF 气凝胶纤维。

Fig. 2-4 Grid construction of fibers: a) CA solid fibers; b) CA hollow fibers; c) CA-SF aerogel fibers.

在建立几何模型之前，系统做出如下简化和基本假设：二维模型材料中的孔隙大小均匀；研究材料为均匀的各向同性材料；研究材料的热导率假定为常数；并且模型的所有侧边界为绝热，忽略与外界环境的任何热交换。

气凝胶纤维二维模型构建，如图 2-3 所示。网格构建结果如图 2-4 所示。

(2) 物理三维模型构建

构建 CA-SF 织物的三维模型。针对不同层数的织物进行了稳态固体热传导模拟。CA-SF 织物和建模模型的平面图分别如图 2-5 所示。不同层数的三维模型构建如图 2-6 所示。网格构建结果如图 2-7 所示。

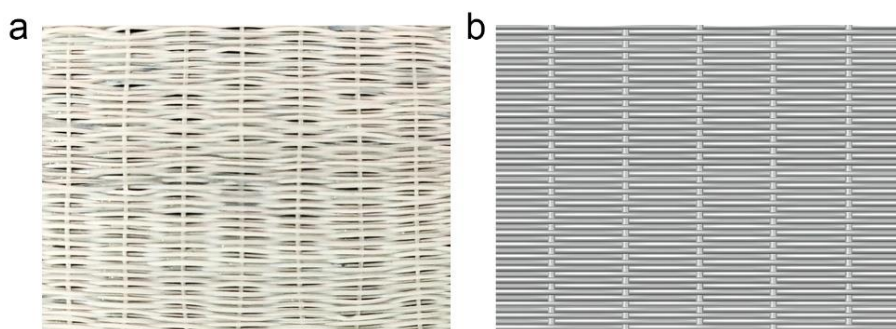


图 2-5 平面图: a) CA-SF 织物; b) 建模模型。

Fig. 2-5 Floor Plan: a) CA CA-SF fabric; b) Modeling model.

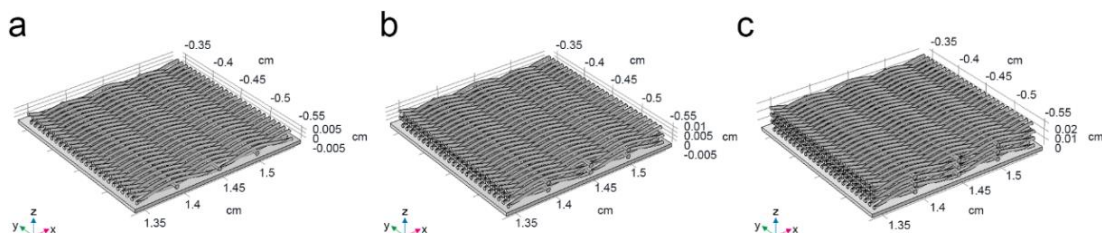


图 2-6 不同层数的三维模型构建: a) 一层; b) 两层; c) 三层。

Fig. 2-6 3D model construction with different number of layers: a) one layer; b) Two floors; c) Three floors.

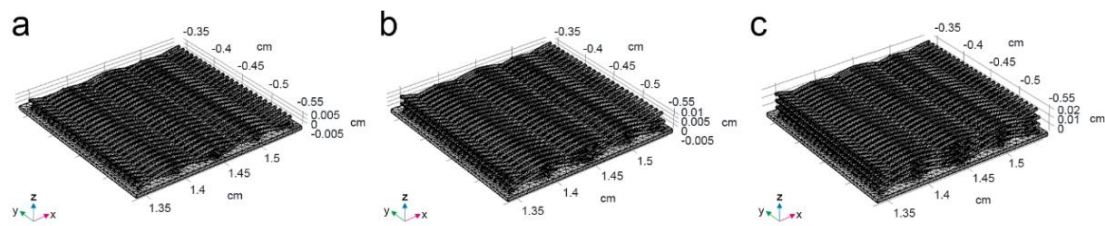


图 2-7 不同层数的网格构建: a) 一层; b) 两层; c) 三层.

Fig. 2-7 Grid construction with different number of layers: a) one layer; b) Two floors; c) Three floors.

设定初始和外部温度为 25 °C。材料和空气的热物理参数如表 2-1 所示。

表 2-1 材料和空气的热物理参数.

Table 2-1 Thermophysical parameters of materials and air.

材料	孔隙率 (%)	密度 (kg/m ³)	热导率 (W/(m·K))	恒压热容量 (J/(kg·K))
CA 实心纤维	42	400	0.021	500
CA 中空纤维	82	150	0.052	600
CA-SF 纤维	88.8	164	0.033	800
空气	/	1.205	0.0259	1,005

2.4 本章小结

本章成功构建了两种蚕丝基复合气凝胶：DF@SF 复合气凝胶、CA-SF 复合气凝胶纤维，并进行了性能表征，其主要结果如下：

- (1) 通过将 DF 和 SF 混合水溶液冷冻干燥来制备了 DF@SF 复合气凝胶。
- (2) 通过连续同轴湿法纺丝、热处理和冷冻干燥成功制备了全生物物质 CA-SF 气凝胶纤维。同时，建立了热传递数值模拟。

第3章 丝素/羽绒复合气凝胶保温隔热性能研究

3.1 引言

隔热材料已广泛应用于各个领域，包括食品、化工和建筑行业。在后一个领域，使用隔热材料是提高能源效率，从而减少能源消耗和碳排放的有效策略^[39]。近年来，气凝胶具有超低密度、大表面积和低导热性等特性，被认为是隔热领域的最有前途的材料类型^[40,41]。

各种材料已被研究和应用于隔热。通常，无机气凝胶（如 SiO_2 ）尽管气凝胶的机械性能较差，但由于其热稳定性而受到广泛使用^[5]。另外，有机气凝胶，如聚酰亚胺气凝胶^[6]、芳纶气凝胶^[7]和酚醛气凝胶^[8]，已经显示出良好的柔韧性和可控的成型性等优点，尽管它们的缺点包括复杂的制造工艺和涉及的有害化学物质。与这两种类型的气凝胶相比，天然聚合物基气凝胶引起了相当大的关注，因为它们是一种丰富的、环保的来源，具有材料可再生性和生物降解性等有益特性。迄今为止，许多基于天然聚合物的气凝胶，包括基于纤维素的气凝胶和基于蛋白质的气凝胶，已被广泛研究并用于隔热。然而天然气凝胶通常机械性能较差。因此，迫切需要改善气凝胶的机械性能，尤其是 SF 基气凝胶^[14]，以便在隔热和其他相关领域实现高性能，例如组织工程中的支架、用于太阳能清洁水生产的光热材料基质等。

因此，本章在上一章研究中构建 DF@SF 复合气凝胶的基础上，对其性能表征进行分析，再对其力学性能和保温隔热性能进行研究。主要研究内容有：（1）探究不同含量羽绒的气凝胶的形貌结构、孔隙率和化学结构。（2）探究不同含量羽绒的气凝胶对保温隔热性能的影响确定最优的羽绒含量。（3）探究不同厚度 DF@SF 气凝胶对保温隔热性能的影响，确定最优厚度的 DF@SF 气凝胶。（4）对 DF@SF 气凝胶进行力学性能测试，分析其应力及其回弹性。（5）对 DF@SF 气凝胶进行保温隔热、热稳定性测试，分析冷热环境下的热学性能。（6）总结以上研究内容，分析并提出力学性能增强机制和保温隔热性能提高的机理。

3.2 结果与讨论

3.2.1 形貌分析

如图 3-1 所示，纯 SF 气凝胶呈现出明显的片状和部分纤维状的多孔结构，这表明 SF 本身具有较强的层状或纤维化特性。然而，当 DF 引入到 SF 气凝胶中时，如图 3-1（b-e）所示，DF 的加入显著的改变了气凝胶的微观结构。DF 的加入破坏了 SF 片材的形成，使得原本的层状结构变得不规则，孔径的尺寸随着 DF 的加入逐渐减小。同时，DF 的羽干、羽枝和羽小枝在 SF 基体中自由散布并形成互穿网络结构，这种网络结构改变了原 SF 气凝胶的孔隙形态。

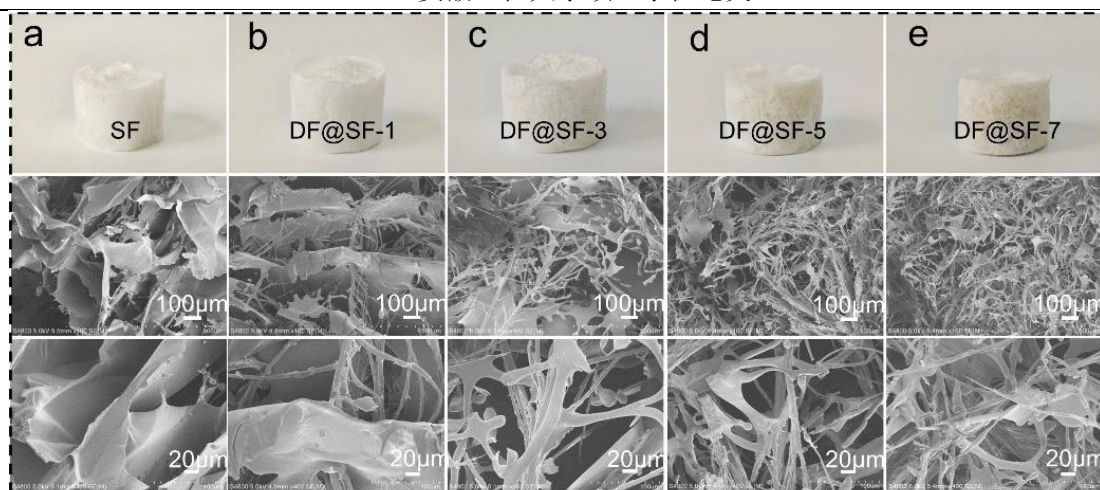


图 3-1 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶的光学和 SEM 图像: a) SF 的光学和 SEM 图像; b) DF@SF-1 的光学和 SEM 图像; c) DF@SF-3 的光学和 SEM 图像; d) DF@SF-5 的光学和 SEM 图像; e) DF@SF-7 的光学和 SEM 图像。

Fig. 3-1 Optical images and SEM images of SF and DF@SF aerogels with different DF content: a) Optical and SEM images of SF; b) Optical and SEM images of DF@SF-1; c) Optical and SEM images of DF@SF-3; d) Optical and SEM images of DF@SF-5; e) Optical and SEM images of DF@SF-7.

这种加入羽绒后的空隙结构的明显对比如图 3-2 所示, 从 SF 和 DF@SF 气凝胶的光学 (图 3-2 a、d)、SEM (图 3-2 b、e) 和 3D 超景深 (图 3-2 c、f) 图像可以看出, 羽绒破坏纯 SF 的气凝胶的片状结构, 形成多空隙化。

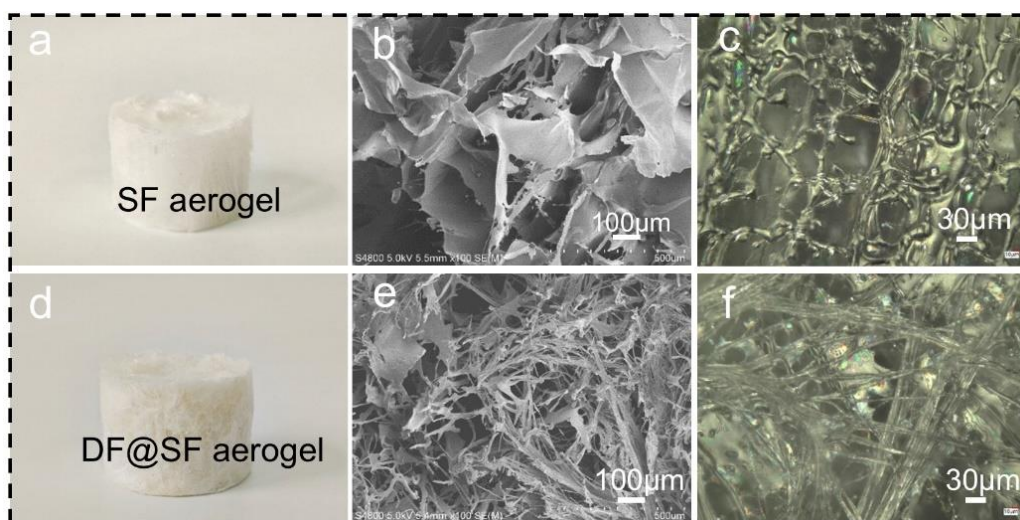


图 3-2 SF 和 DF@SF 气凝胶的光学、SEM 和 3D 超景深图像: a-c) SF 气凝胶的光学、SEM 和 3D 超景深图像; d-f) DF@SF 气凝胶的光学、SEM 和 3D 超景深图像。

Fig. 3-2 Optical images, SEM images and 3D ultra-deep field images of SF and DF@SF aerogels: a-c) Optical images, SEM images and 3D ultra-deep field images of SF aerogels; d-f) Optical images, SEM images, and 3D ultra-deep field images of DF@SF aerogels.

如图 3-3 所示, 红色染色的 DF 显示了其多级组分, 羽干、羽枝和羽小枝, 这些结构在 SF 水溶液中充分伸展。经过冷冻干燥后, 这些伸展的 DF 的羽干、羽枝和羽小枝在多个方向上均匀地伸展在 SF 基体中。这种结构增强了 SF 气凝胶的三维结构, 形成完整的网络支架。此外, DF 为 SF 气凝胶基体提供了更多的支撑点和连接点, 从而有效地增强了 SF 气凝胶的结构稳定性和完整性。

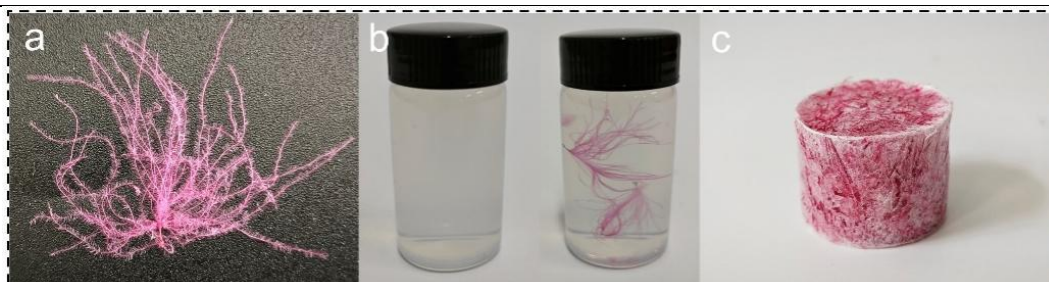


图 3-3 DF 在 SF 中的分布: a) DF 被染红后的光学图像; b) SF 水溶液的光学图像和 SF 水溶液中染色的 DF; c) DF@SF 气凝胶的光学图像, DF@SF 气凝胶在 SF 基质中分布良好。

Fig. 3-3 Distribution of DF in SF: a) Optical image of DF dyed red; b) Optical image of SF aqueous solution and Df stained in SF aqueous solution; c) Optical image of the DF@SF aerogel DF@SF well distributed in the SF matrix.

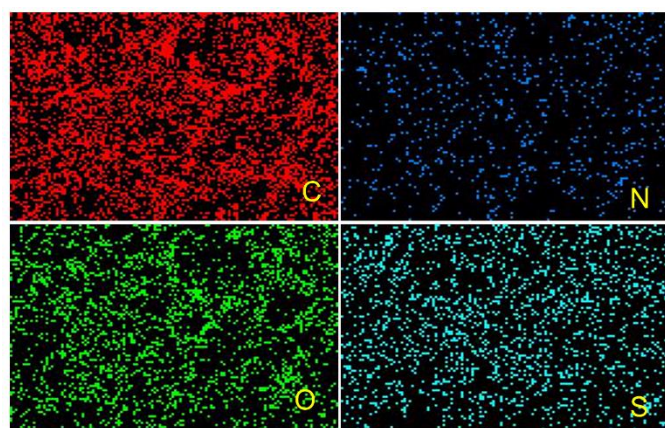


图 3-4 DF@SF 气凝胶的 C、N、O、S 分布的 EDS 图像。

Fig. 3-4 EDS image of C, N, O, S distribution of DF@SF aerogel.

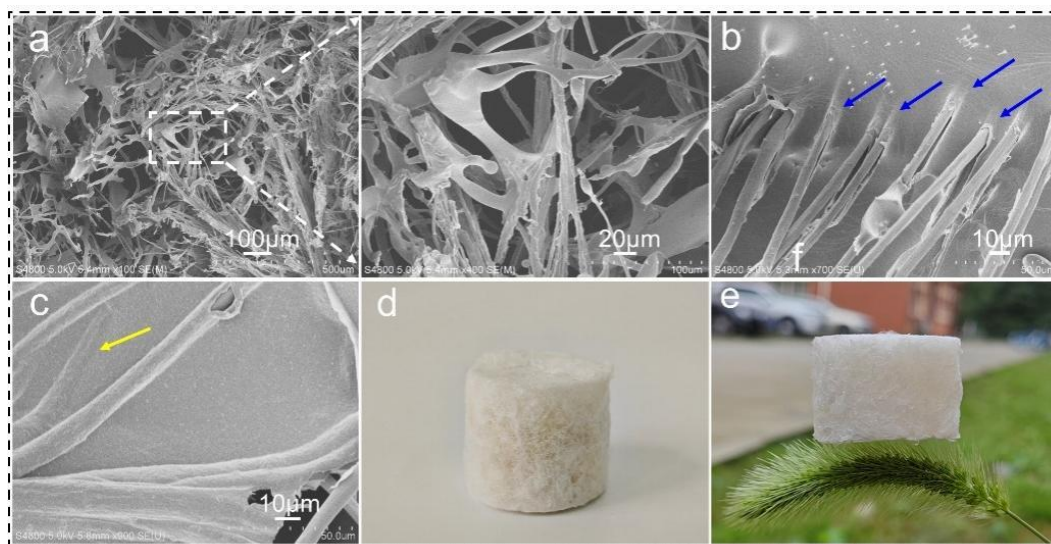


图 3-5 DF@SF 气凝胶的 SEM 图像和光学图片: a-c) DF@SF 气凝胶的 SEM 图像; d) DF@SF 气凝胶的光学图像; h) DF@SF 气凝胶站在狗尾草上的光学图像。

Fig. 3-5 SEM and optical images of DF@SF aerogels: a-c) SEM images of DF@SF aerogels; d) Optical image of DF@SF aerogel; h) Optical image of DF@SF aerogel standing on a dogtail grass.

图 3-4 所示, C、N、O、S 映射图像表明 DF 在 SF 基体中分布均匀, 证实了 DF 的成功引入。图 3-5 (a) 所示, 在微观形貌可以看出 DF 的伸展轴、分支和子分支多方向散布在 SF 基体中, 成功发展了 3D 增强结构。图 3-5 (b) 所示, 羽绒穿插在 SF 的片层,

图 3-5 (c) 所示, SF 包裹 DF, 这有助于气凝胶的机械性能和尺寸稳定性。且从图 3-5 (d)、(e) 看出所得气凝胶 DF@SF 显示形状良好的圆柱体, 颜色为黄白色。此外, DF@SF 气凝胶自由地站在狗尾草上, 表明其低密度和高孔隙率, 这有助于 DF@SF 气凝胶在隔热方面的高性能。

3.2.2 孔隙率、密度分析

如图 3-6 所示, 随着 DF 含量的增加, DF@SF 气凝胶的孔隙率从 98.33% 降至 97.64%, 孔隙率变化不明显, 其密度从 $24.44 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加至 $34.61 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。这表明 DF 的引入在一定程度上改变了原来的 SF 气凝胶的结构。DF 的加入导致 DF@SF 气凝胶孔隙率略微下降, 且整体密度有所增加。尽管孔隙率有所下降, 但具有不同 DF 含量的 DF@SF 气凝胶仍然保持较高的孔隙率。这表明 DF 的加入并未明显影响气凝胶的空隙率, 其多孔特性仍然得以保留。

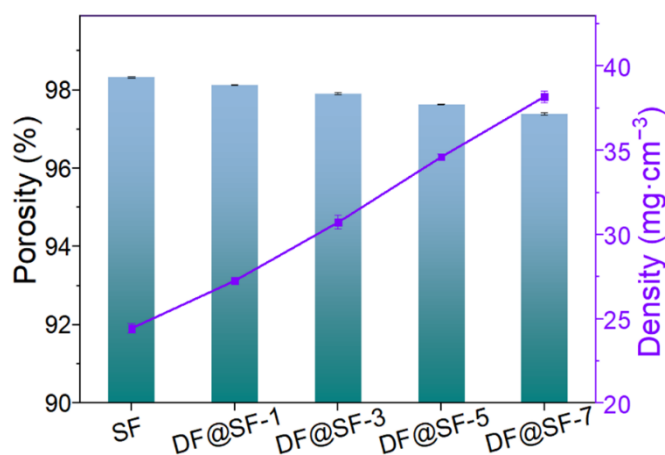


图 3-6 SF 和 DF@SF 气凝胶的孔隙率和密度。

Fig. 3-6 Porosity and density of SF and DF@SF aerogels.

3.2.3 结构性质分析

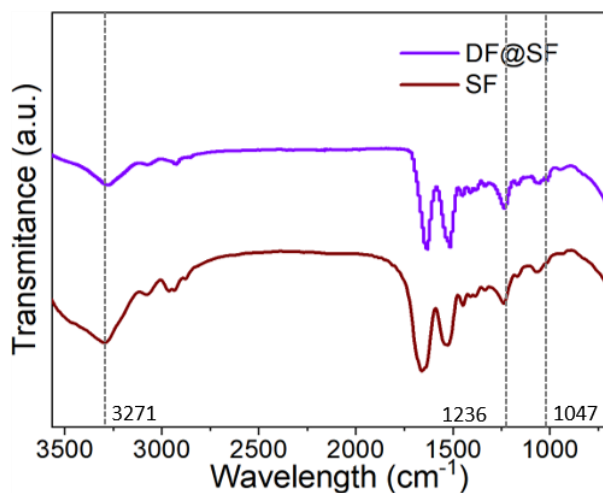


图 3-7 SF 和 DF@SF 气凝胶的红外光谱图。

Fig. 3-7 Infrared spectra of SF and DF@SF aerogels.

如图 3-7 所示, DF@SF 气凝胶相较于纯 SF 气凝胶, 出现了在 3271 cm^{-1} 、 1236 cm^{-1} 和 1047 cm^{-1} 处的特征吸收峰, 分别对应于 N-H、-NH 和 -CN 的伸缩振动^[67], 证明 DF 均匀散布的在 SF 基体中。值得注意的是, 其现象与纯 SF 气凝胶不同, DF@SF 气凝胶

峰表现出明显的蓝移。这种转变可能是由于 SF 中的—OH 基团和 DF 中的—NH 基团形成氢键^[68]。

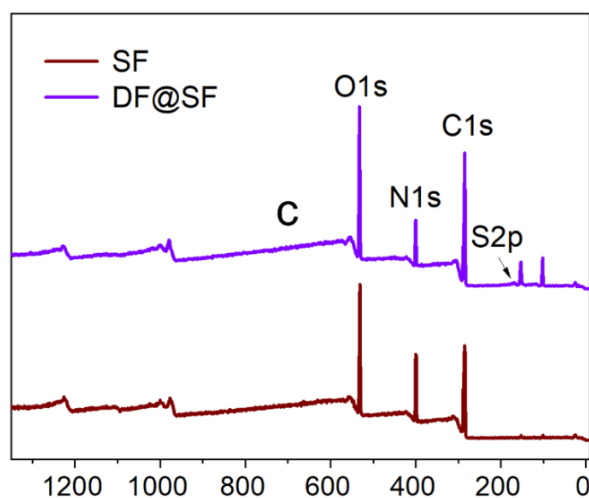


图 3-8 SF 和 DF@SF 气凝胶的 XPS 光谱图.

Fig. 3-8 XPS spectra of SF and DF@SF aerogels.

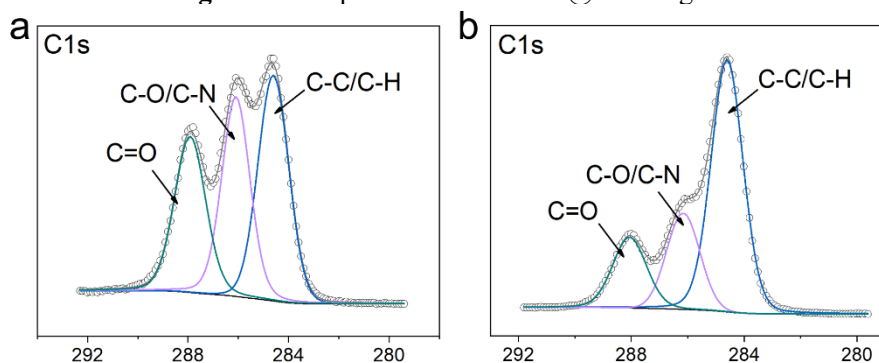


图 3-9 SF 和 DF@SF 气凝胶的 C1s 峰.

Fig. 3-9 C1s peaks of SF and DF@SF aerogels.

与 SF 气凝胶相比, DF@SF 气凝胶中出现的 S2p 峰 (约 165 eV) 进一步验证了 DF 的成功添加 (图 3-8)。S2p 峰通常与含硫化合物中的硫元素相关, 特别是在 DF 中, S 元素的存在可能与 DF 分子的化学结构有关。这一新的峰值的出现说明 DF 在 SF 基体中不仅以分散的形式存在, 还可能与 SF 发生了化学相互作用, 进一步表明了 DF 的成功掺入。与 SF 气凝胶相比, DF@SF 气凝胶中 C—O/C—N 的峰值变宽 (图 3-9)。这归因于—NH 和—OH 功能基团之间的位点特异性相互作用^[69,70]。

3.2.4 力学性能分析

如图 3-10 (a) 所示, 随着 DF 含量的增加, 其对应的 DF@SF 气凝胶的应力也逐渐提高。这表明 DF 的引入对气凝胶的力学性能产生了显著的影响。特别是如图 3-10 (b) 所示, SF 气凝胶的压缩强度为 42.57 MPa, DF@SF-7 气凝胶的压缩强度显著提高到 158.51 MPa, 压缩强度是原来的 3.72 倍。表示 DF 在 SF 基体中的嵌入和分散可能促进了气凝胶内部网络结构的加强, 使得整体材料表现出更高的机械刚性。

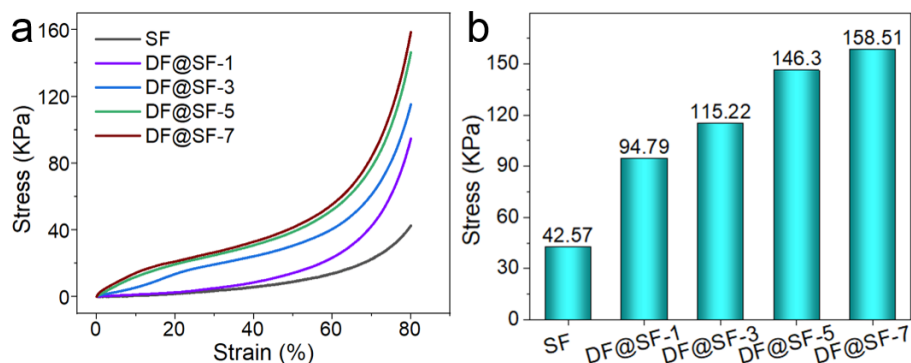


图 3-10 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶力学性能: a) 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶的应力-应变图; b) 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶的抗压强度图。

Fig. 3-10 Mechanical properties of SF and DF@SF aerogels with different DF contents: a) Stress-strain diagram of SF and DF@SF aerogels with different DF contents; b) Compressive strength diagram of SF and DF@SF aerogels with different DF contents.

如图 3-11 (a) 所示, DF@SF-5 气凝胶的压应力显著增加到 146.3 kPa, 是 SF 气凝胶 (42.57 kPa) 的 3.44 倍, 证实了 DF 的高效加固。同时, 显著提高的 DF@SF 气凝胶的杨氏模量可以促进气凝胶在实际作中的尺寸稳定性。尽管压应力随着 DF 的增加而增加 (图 3-10), 但 DF 含量的优化取决于机械性能和最终的隔热性能。DF@SF 气凝胶具有令人满意的弹性恢复性能。如图 3-11 (b) 所示, 与 SF 气凝胶相比, DF@SF 气凝胶可以承受 200 g 的重量而不变形。DF@SF 且从图 3-11 (c) 可以看出, 从气凝胶在 200 g 重量的 10 个压缩测试循环后仍保持其尺寸, 进一步证明了压缩弹性。

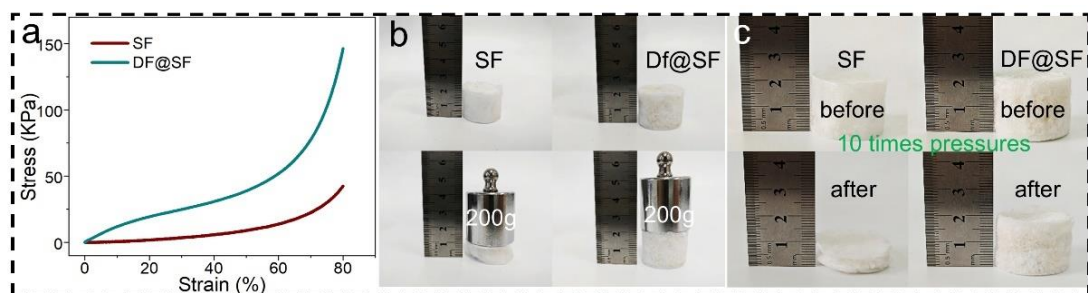


图 3-11 SF 和 DF@SF 气凝胶力学性能: a) SF 和 DF@SF 气凝胶的应力-应变图; b) 200 g 砝码压缩 SF 和 DF@SF 气凝胶图片; c) 200 g 砝码压缩 SF 和 DF@SF 气凝胶 10 min 后的图片。

Fig. 3-11 Mechanical properties of SF and DF@SF aerogels: a) Stress-strain diagram of SF and DF@SF aerogels; b) 200 g weight compressed SF and DF@SF aerogel images; c) Picture after compressing SF and DF@SF aerogel with 200 g weights for 10 min.

如图 3-12 所示, DF@SF 气凝胶在 100、200 和 300 次循环后分别保持 82.91%、80.14%和 78.94%的高度, 进一步证明了令人满意的弹性恢复特性。天然 DFs 具有独特的轴支和子支多级结构, 在断裂应力和弹性方面具有优异的力学性能。在 SF 基体中加入 DF 并冷冻干燥后, DF 的多级组分多向穿插在 SF 基体中, 形成 3D 增强结构。之后, 气凝胶中的 DF 可以作为弹性成分来分散压缩过程中的应力, 并赋予 DF@SF 气凝胶优良的压缩弹性。

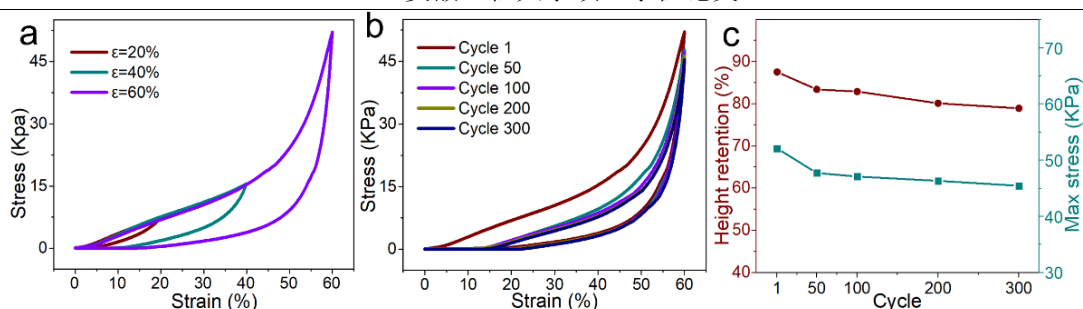


图 3-12 DF@SF 气凝胶的压缩回弹性: a) 不同应变下压缩回弹的应力-应变图; b) 不同循环下的压缩回弹的应力-应变图; c) 不同循环后的厚度保持。

Fig. 3-12 Compressive resilience of DF@SF aerogels: a) Stress-strain diagram of compressive rebound under different strains; b) Stress-strain diagram of compressive rebound under different cycles; c) Altitude maintenance after different cycles.

如图 3-13 (a) 所示, 天然 DF 表现出独特的轴、分支和子分支的多层次结构, 它们在空气中向多个方向自由伸展。经过合理的制备过程, 羽干、羽枝和羽小枝的得到彻底保留, DF 的多级组分多级分量多方向穿插在 SF 基体中, 从而形成三维加固结构。综上所述, 由于 DF 的 3D 增强以及 DF 和 SF 之间形成的氢键, DF@SF 气凝胶在压缩应力和弹性恢复方面表现出增强的机械性能。

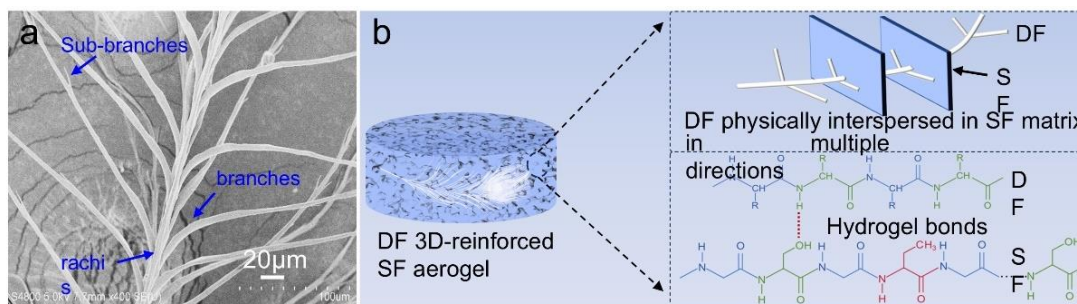


图 3-13 DF@SF 气凝胶力学性能机理图: a) DF 的 SEM 图像; b) DF 增强 SF 气凝胶示意图。

Fig. 3-13 Mechanism diagram of mechanical properties of DF@SF aerogel: a) SEM image of DF; b) Schematic diagram of DF-enhanced SF aerogel.

3.2.5 热性能分析

3.2.5.1 保温隔热性能分析

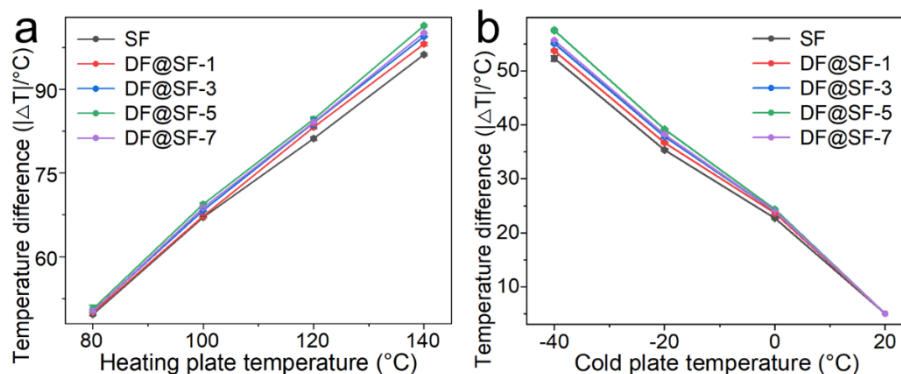


图 3-14 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶的保温隔热性能: a) 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶在高温下的表面温差 $|\Delta T|$; b) 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶在低温下的表面温差 $|\Delta T|$ 。

Fig. 3-14 Thermal insulation properties of SF and DF@SF aerogels with different DF contents: a) Surface temperature difference between SF and DF@SF aerogels with different DF contents at high temperatures $|\Delta T|$; b) Surface temperature difference between SF and DF@SF aerogels with different DF contents at high and low temperatures $|\Delta T|$.

如图 3-14 (a)、(b) 所示, 随着 DF 含量的增加, $|\Delta T|$ 呈现出明显的变化趋势。在不同的高温 (80、100、120 和 140 °C) 和低温 (-40、-20、0 和 20 °C) 条件下, 当 DF 含量从 DF@SF-1 增加到 DF@SF-5 时, $|\Delta T|$ 逐渐升高, 这意味着, DF 的加入显著提升了 SF 气凝胶的热隔离性能。然而, 当 DF 含量增加至 DF@SF-7 时, $|\Delta T|$ 值开始下降, 这可能是由于过高的 DF 含量反而对保温隔热效果造成负面的影响。

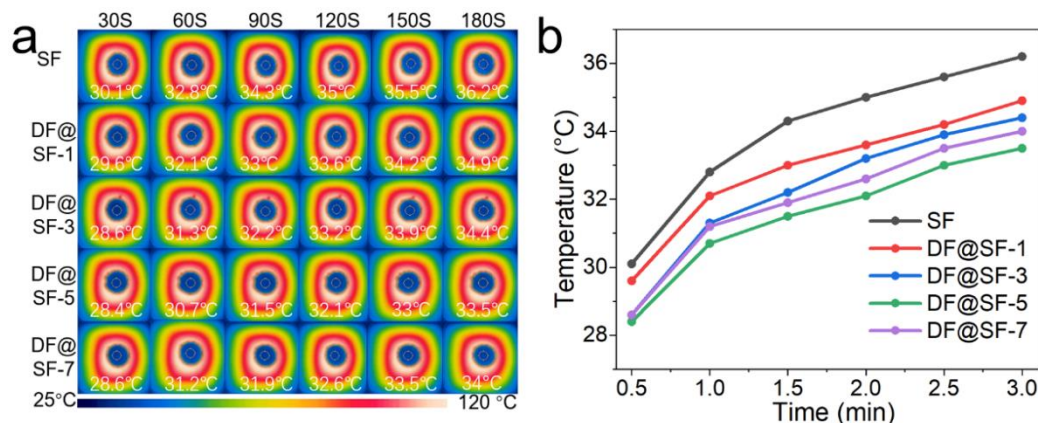


图 3-15 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶在 120°C 的表面温度: a) 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶在 120 °C 的红外热成像图片; b) 不同 DF 含量的 SF 和 DF@SF 气凝胶 120 °C 的表面温度示意图。

Fig. 3-15 Surface temperature of SF and DF@SF aerogels with different DF contents at 120°C: a) Infrared thermography images of SF and DF@SF aerogels with different DF contents at 120°C; b) Schematic diagram of the surface temperature of SF and DF@SF aerogel at 120°C with different DF contents.

图 3-15 所示, 在加热板温度为 120 °C 的条件下, SF 气凝胶在 3 分钟后的表面温度为 36.2 °C。值得注意的是, DF@SF-1 气凝胶在 3 分钟后的表面温度显著下降至 34.9 °C, 表明添加 DF 后热隔离性能得到增强。相应地, DF@SF-3、DF@SF-5 和 DF@SF-7 气凝胶在 3 分钟后的表面温度分别为 34.4 °C、33.5 °C 和 34.0 °C。综上 DF@SF-5 气凝胶在高温和低温下的表现都更好, 这得益于气凝胶孔隙率和孔径的良好平衡。与 DF@SF-5 气凝胶相比, DF@SF-7 气凝胶的孔隙率进一步降低, 导致静态空气的捕获能力减弱, 从而使 $|\Delta T|$ 值降低。因此, DF@SF-5 气凝胶被选为优化的 DF 含量。

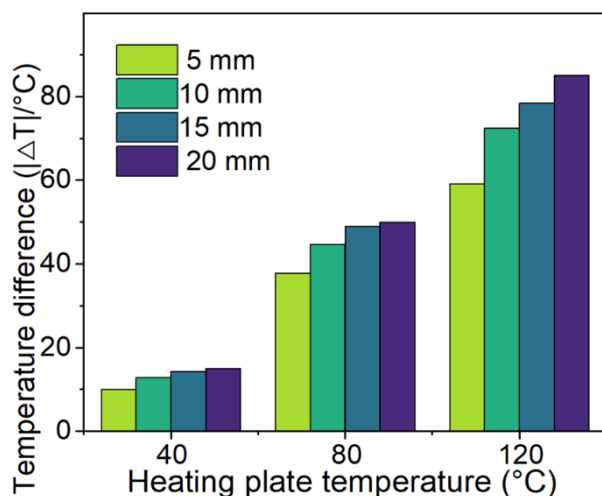


图 3-16 不同温度下和不同高度下 DF@SF 气凝胶表面温差 $|\Delta T|$ 。

Fig. 3-16 Temperature difference between DF@SF aerogel surface at different temperatures and heights $|\Delta T|$.

图 3-16 所示,随着高度的增加, $|\Delta T|$ 在 40 °C、80 °C 和 120 °C 的温度下增加,这与以前的研究一致^[71]。考虑到材料成本,选择气凝胶高度为 20 mm 的 DF@SF-5 气凝胶作为优化参数^[72]。图 3-17 所示,当加热板温度为 80 °C 和 120 °C 时,气凝胶表面温度分别在 5 和 7 min 内趋于平衡,表明高温下 DF@SF 气凝胶的响应速率较低。

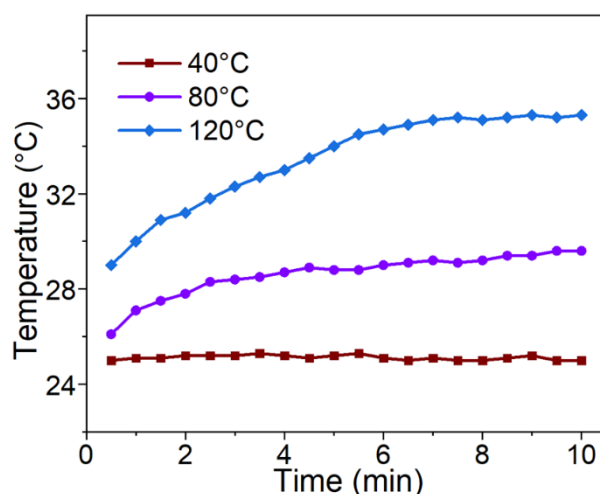


图 3-17 DF@SF 气凝胶在不同温度下达到平衡温度的时间.

Fig. 3-17 The time for DF@SF aerogel to reach equilibrium temperature at different temperatures.

表 3-1 DF@SF 气凝胶隔热性能与报道文献的比较.

Table. 3-1 Comparison of the thermal insulation performance of DF@SF aerogels with the reported literature.

材料	厚度 (mm)	热温度/材料表面温度 (°C)	引用文献
羟基磷灰石纳米棒/海藻酸钠复合气凝胶	-	100/41.6	[73]
明胶/层状双金属氢氧化物气凝胶	20	102/35.1	[74]
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /琼脂糖复合气凝胶	7	130/80.8	[75]
纳米纤维素爪形杂化气凝胶	15	120/41	[76]
3D 石墨烯/纳米 Fe ₃ O ₄ 杂化气凝胶	30	150/68	[77]
木材/二氧化硅复合气凝胶	20	160/46	[78]
木棉纤维改性气凝胶	16	160/59.5	[38]
氮化硼纳米片/PVA 复合气凝胶	20	108/40	[79]
双向高碳材料气凝胶	15	100/56.6	[80]
聚乙烯醇/芳纶纳米纤维气凝胶	20	90/38	[6]
芳纶纳米纤维/多壁碳纳米管/Fe ₃ O ₄ 气凝胶	-	100/52	[81]
聚酰亚胺纳米纤维/MXene/NiFe ₂ O ₄ 杂化气凝胶	15	120/38.5	[82]
DF@SF 气凝胶	20	100/30.6	本研究
		120/35.3	
		140/38.6	
		160/42.2	

从表 3-1 可知,所得 DF@SF 气凝胶的隔热性能高于大多数以前的研究,例如羟基磷灰石纳米棒/海藻酸钠复合气凝胶在加热板为 100 °C 时, $|\Delta T|$ 为 58.4 °C^[73]。明胶/层状

双金属氢氧化物气凝胶在加热板为 $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $|\Delta T|$ 为 $66.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[74]。SiO₂-Al₂O₃/琼脂糖复合气凝胶在加热板为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $|\Delta T|$ 为 $49.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[75]。纤维素纳米杂化气凝胶在加热板为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $|\Delta T|$ 为 $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[76], 和其他一些气凝胶。

3.2.5.2 热稳定性分析

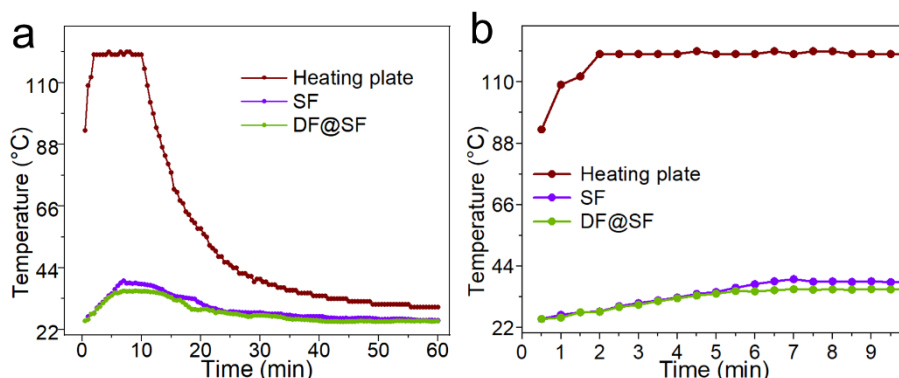


图 3-18 SF 和 DF@SF 气凝胶表面动态温度变化: a) SF 和 DF@SF 气凝胶表面在 60 min 内的动态温度变化; b) SF 和 DF@SF 气凝胶表面在 10 min 内的动态温度变化。

Fig. 3-18 Dynamic temperature changes of SF and DF@SF aerogel surfaces: a) Dynamic temperature changes of SF and DF@SF aerogel surfaces within 60 min; b) Dynamic temperature changes of SF and DF@SF aerogel surfaces within 10 min.

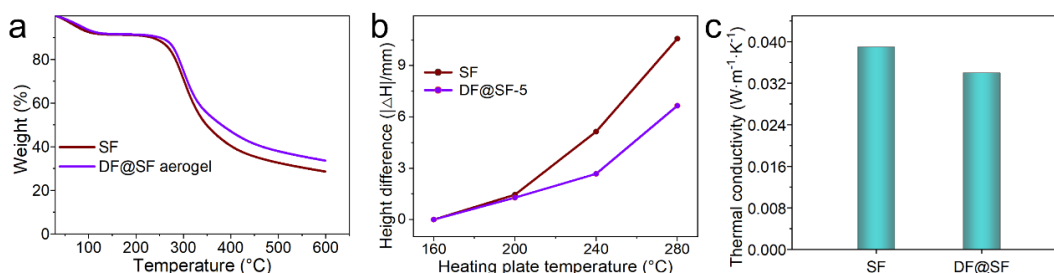


图 3-19 SF 和 DF@SF 气凝胶的热稳定性: a) SF 和 DF@SF 气凝胶 TG 曲线; b) SF 和 DF@SF 气凝胶在高温下的温度差; c) SF 和 DF@SF 气凝胶的热导率。

Fig. 3-19 Thermal stability of SF and DF@SF aerogels: a) TG curves of SF and DF@SF aerogels; b) the temperature difference between SF and DF@SF aerogels at high temperatures; c) Thermal conductivity of SF and DF@SF aerogels.

图 3-18 所示, 当加热板加热到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 然后再自然冷却, SF 气凝胶表现出优异的隔热性能 (平衡温度为 $38.7\text{ }^{\circ}\text{C}$), 而 DF@SF 气凝胶表现更好 (平衡温度为 $35.4\text{ }^{\circ}\text{C}$)。此外, DF@SF 气凝胶在 5.5 分钟内快速达到 $35.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的平衡温度, 而 SF 气凝胶在 7.5 分钟内达到 $38.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的平衡温度 (图 3-18 b), 表明 DF@SF 气凝胶比纯 SF 气凝胶具有更快的响应速度和更短的响应时间。

图 3-19 (a) 所示, TG 曲线表明, DF@SF 气凝胶的初始分解温度约为 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ (高于 SF 气凝胶, 为 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$), 表明添加 DF 后耐热性有所提高。DF@SF 气凝胶的耐热性增强, 拓宽了温度范围, 赋予了 SF 气凝胶在实际使用过程中的热稳定性。高温下的尺寸稳定性结果表明, DF@SF 气凝胶在低于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下表现出增强的热稳定性和有效性能 (图 3-19 b)。此外, DF@SF 气凝胶具有 $0.034\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 证明了 DF@SF 气凝胶在隔热方面的潜力高性能 (图 3-19 c)。

红外热图像显示, DF@SF 气凝胶的温度分布低于 SF 气凝胶, 进一步证明了其卓越的隔热性能 (图 3-20)。此外, 经过 5 次热循环测试后, DF@SF 气凝胶的性能都基本保持不变, 证实了 DF@SF 气凝胶的使用稳定性 (图 3-21)。

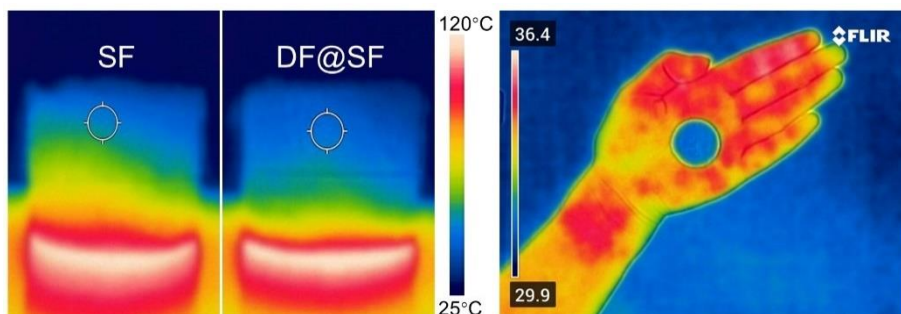


图 3-20 SF 和 DF@SF 气凝胶在加热板上和手上的热成像图片.

Fig. 3-20 Thermography image of SF and DF@SF aerogel on a hot plate and on the hand.

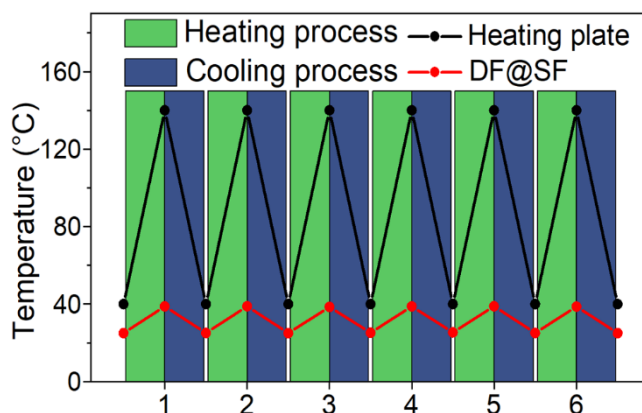


图 3-21 DF@SF 气凝胶的使用稳定性.

Fig. 3-21 Stability of DF@SF aerogels.

3.2.5.3 NaCl 处理 DF@SF 气凝胶的隔热性能

实际上, 尽管目前的 DF@SF 气凝胶开发了一种高度多孔的结构, 主要具有微小的孔, 但气凝胶内部的纳米级的孔很小, 比表面积为 $1.07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。以前的文献表明, SF 气凝胶的结构通常为纤维状、片状或两者兼而有之, 气凝胶内部的纳米孔较少^[83]。鉴于上述描述, 采用盐溶解法增强气凝胶纳米孔结构。在此过程中, 连续的步骤是将 NaCl 溶解在 DF/SF 水溶液中, 冷冻干燥混合溶液, 对气凝胶进行防水处理, 以及通过将气凝胶浸入去离子水中去除 NaCl。图 3-22 (a) 所示, 与未经处理的气凝胶相比 DF@SF 处理过的 DF@SF 气凝胶表现出轻微的收缩。处理过的 DF@SF 气凝胶的 SF 片上形成了各种亚微米孔和纳米孔 (图 3-22 b), 导致比表面积增加至 $3.21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 是未处理的 DF@SF 气凝胶的 3 倍 (图 3-22 c), 气凝胶内部增强的比表面积和发达的各种孔结构将有利于 DF@SF 气凝胶的绝缘性能。

如图 3-22 (d) 所示, $|\Delta T|$ 在 40、80、120 和 160 °C 的温度下处理过的气凝胶 DF@SF 与未经处理的 DF@SF 气凝胶几乎相同, 这可能是由于处理过的气凝胶孔隙增加和孔隙率降低的协同效应 (97.45%)。图 3-22 (e) 所示, 处理过的 DF@SF 气凝胶能够在 120 °C 下在 6 min 内达到温度平衡, 这表明比未处理的 DF@SF 气凝胶在 7 min 以上时响应速

度更快。综上所述，增加气凝胶内部的孔隙将有利于气凝胶的隔热性能，这极大地激发了我们开发具有高孔隙率和丰富纳米孔结构的气凝胶，以实现高性能的隔热性能。

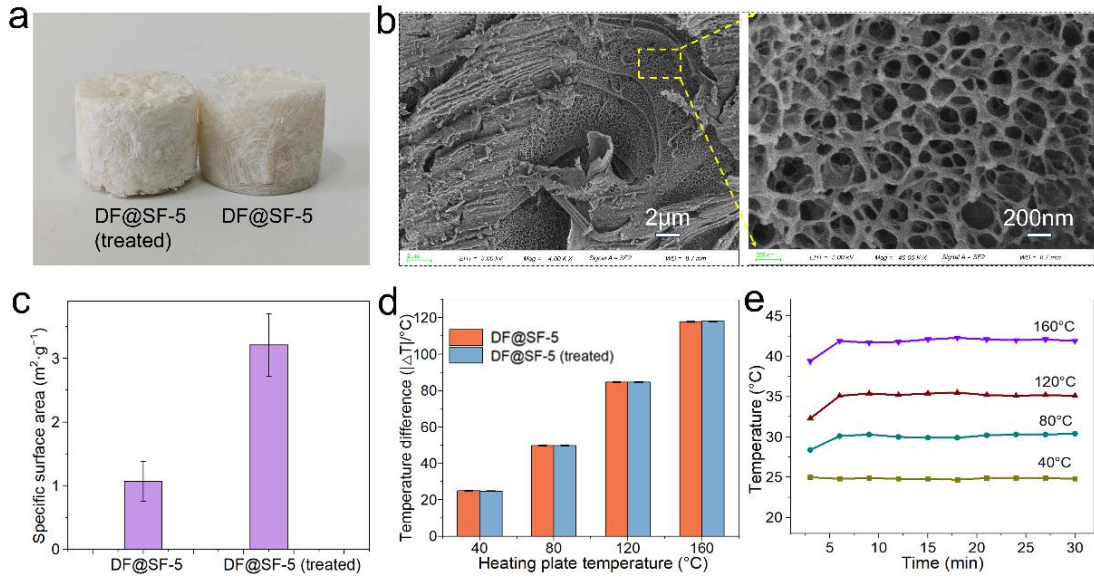


图 3-22 NaCl 处理 DF@SF 气凝胶的隔热性能: a) DF@SF-5 和处理后的 DF@SF-5 气凝胶的光学图像; b) 处理后的 DF@SF-5 气凝胶的 SEM 图像; c) DF@SF-5 和处理过的 DF@SF-5 气凝胶的比表面积; d) 不同温度下 DF@SF-5 和处理过的 DF@SF-5 气凝胶温差 $|\Delta T|$; e) 处理过的 DF@SF-5 气凝胶在不同温度下的升温时间。

Fig. 3-22 Thermal insulation properties of NaCl-treated DF@SF aerogels: a) Optical images of DF@SF-5 and treated DF@SF-5 aerogels; b) SEM image of the treated DF@SF-5 aerogel; c) the specific surface area of DF@SF-5 and treated DF@SF-5 aerogels; d) Temperature difference between DF@SF-5 and treated DF@SF-5 aerogels at different temperatures $|\Delta T|$; e) Heating time of treated DF@SF-5 aerogel at different temperatures.

3.2.5.4 保温隔热机理

综上所述，提出了 DF@SF 气凝胶性能突出的机理（图 3-23）。一方面，DF@SF 气凝胶形成了一种多级多孔结构（孔隙率高达 97.64%），具有微米、纳米级孔和 $0.034 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的低导热率。这些因素有效地抑制了空气流通和有限的热传递，从而有助于实现出色的隔热性能^[84]。另一方面，理论上，SF 气凝胶的热导率（ λ_1 ）可表示为以下方程^[85-87]：

$$\lambda_1 = \lambda_{conv1} + \lambda_{cond1} + \lambda_{rad1} \quad (3-1)$$

其中， λ_1 为 SF 气凝胶的热导率， λ_{conv1} 是 SF 气凝胶内部热对流， λ_{cond1} 是空气和 SF 气凝胶之间的热传导， λ_{rad1} 是 SF 气凝胶的热辐射。

由于高孔隙率，SF 气凝胶能够捕获大量静止空气，从而阻止了气凝胶内部空气的热对流（ λ_{conv1} ）。同时，空气的热导率远小于固体，而 SF 气凝胶的热传导（ λ_{cond1} ）也由于其高孔隙率而受到限制。此外，SF 气凝胶的多孔结构导致了来自 SF 薄片的红外辐射（ λ_{rad1} ）的多次反射。上述因素使得 SF 气凝胶具有良好的热隔离性能。DF@SF 气凝胶的热导率可以用公式（3-2）表示：

$$\lambda_2 = \lambda_{conv2} + \lambda_{cond2} + \lambda_{rad2} \quad (3-2)$$

其中， λ_2 是 DF@SF 气凝胶的热导率， λ_{conv2} 是在 DF@SF 气凝胶内部的热对流， λ_{cond2} 是空气与 DF@SF 气凝胶之间的热传导， λ_{rad2} 是 DF@SF 气凝胶的热辐射。

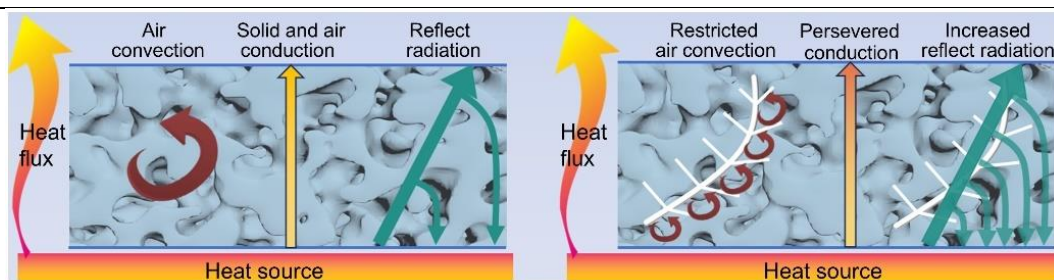


图 3-23 DF@SF 气凝胶隔热机理示意图。

Fig. 3-23 Schematic diagram of the heat insulation mechanism of DF@SF aerogel.

与纯 SF 气凝胶（平均孔径为 $266.6\ \mu\text{m}$ ）相比，DF@SF 气凝胶的平均孔径约为 $145.4\ \mu\text{m}$ 。DF@SF 气凝胶孔径显著减小导致了两个结果：（1）由于孔径的减小，DF@SF 气凝胶内部的空气热对流（ λ_{conv2} ）进一步减弱；（2）由于 DF@SF 气凝胶薄片上红外光反射的增加，热辐射（ λ_{rad2} ）进一步受到抑制^[87]。与此同时，由于 SF 和 DF@SF 气凝胶之间孔隙率的差异较小，DF@SF 气凝胶的热传导（ λ_{cond2} ）与 SF 气凝胶的热传导（ λ_{cond1} ）具有竞争力。因此，由于 λ_{conv2} 和 λ_{rad2} 的下降，再加上竞争性的 λ_{cond2} ，DF@SF 气凝胶的热导率低于 SF 气凝胶的热导率。该分析结果得到了图 3-19（c）中热导率数据的验证（SF 和 DF@SF 气凝胶的热导率分别为 0.039 和 $0.034\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）。因此，通过引入 DF 开发的三维增强结构不仅显著增强了机械性能，还提高了 DF@SF 气凝胶的热隔离性能。

3.3 本章小结

本章中，对 DF@SF 复合气凝胶物理化学性能进行了表征分析，并对其保温隔热性能进行了系统研究。具体研究结果如下：

（1）研究了加入 DF 后的 SF 气凝胶微观形貌、孔隙率、化学结构的变化，通过微观形貌、孔隙率、化学结构分析，发现 DF 的羽干、羽枝和羽小枝多方向充分伸展散布在 SF 基体中，DF 的羽枝和羽小枝形成的复杂网络结构为 SF 基体提供了更多支撑点和连接点，有效地增强了材料的稳定性和整体结构完整性。

（2）通过 SF 和 DF@SF 气凝胶力学性能的对比发现 DF@SF-5 气凝胶的压应力显著增加到 $146.3\ \text{kPa}$ ，是 SF 气凝胶（ $42.57\ \text{kPa}$ ）的 3.44 倍，证实了 DF 对 SF 气凝胶基体的高效加固。同时根据压缩回弹性能测试发现，DF@SF 气凝胶在 100、200 和 300 次循环后分别保持 82.91%、80.14% 和 78.94% 的高度，证实了 DF@SF 气凝胶具有优异的回弹性能。

（3）根据冷热条件下的保温隔热测试和热稳定性测试发现，具有高孔隙率（97.64%）的 DF@SF-5 气凝胶，热导率为 $0.034\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。DF 的添加减小了平均孔径，防止了热对流并最大限度地减少了气凝胶内部的热辐射，使其在冷热条件下均表现出出色的隔热性能和热稳定性。

（4）分析阐述了 DF@SF 气凝胶的力学性能增强机理和优异保温隔热机制，对 3D 增强功能气凝胶的构建及其在隔热、隔音、生物医学和其他相关领域的应用提供了新的策略。

第 4 章 CA-SF 复合气凝胶纤维保温隔热性能研究

4.1 引言

隔热被广泛认为是提高节能和促进各种应用可持续性的有效策略，包括建筑施工、催化和个人热管理。近年来，个人热管理因其能够在寒冷的冬季、炎热的夏季和其他具有挑战性的环境条件下将身体与极低和极高的温度分离来提供热舒适性，从而引起了广泛关注^[21-23]。然而，与织物处理相关的传统技术，例如在纤维或纱线中掺入功能性添加剂以及织物涂层，都受到其隔热性能差的极大限制。尽管多孔无机材料（包括 SiO_2 气凝胶、 Al_2O_3 气凝胶和石墨烯气凝胶纤维）已表现出更好的隔热性能，但它们也存在一些缺点，包括低脆性、编织性差以及个人防护领域的复杂制造工艺。

聚合物气凝胶纤维结合了高隔热性能、易于编织性和可行的结构可调节性，在个人热管理方面取得了重大进步，尽管关于该主题的报道有限^[24,88,89]。大部分报道的气凝胶纤维主要由合成或石油衍生材料组成。鉴于原材料资源的局限性和潜在的环境问题，生物质气凝胶纤维的开发为个人热管理提供了一种更可持续、可回收和环保的替代方案。但是，基于生物质的气凝胶纤维的机械性能有限^[87]，必须增强其性能，以确保在实际应用中的长期稳定性。气凝胶纤维的机械性能可以通过利用高性能纤维、改进制备技术和后处理过程来增强^[26-28]。

上一章中制备了一种天然 DF 增强的全生物质 SF 气凝胶，该 DF@SF 气凝胶的压缩应力显著提高，并且良好的压缩回弹性，同时表现出高孔隙率和极低的导热性。为了进一步提高丝素基气凝胶材料的力学性能和连续加工性。因此，本章在上一章研究基础上，通过连续同轴湿纺法、简单热处理和冷冻干燥制备了全生物质的 CA-SF 气凝胶纤维，对其性能表征进行分析，再对纤维结构性质、力学性能和保温隔热性能进行研究。主要研究内容有：（1）研究不同 LiCl 含量的 LiCl/DMAC 体系，制备 CA 中空纤维，通过性能比较，确定最优的 LiCl/DMAC 体系。（2）研究 CA 中空纤维不同牵伸度和热处理，确定最优的 CA 中空纤维。（3）探究 CA-SF 复合气凝胶纤维的形貌、孔隙率和化学结构。（4）通过编织、染色、洗涤等，研究 CA-SF 复合气凝胶纤维的尺寸稳定性。（5）对 CA-SF 复合气凝胶纤维进行力学性能测试，分析其力学性能作用。（6）对 CA-SF 织物保温隔热性能测试，与不同织物比较分析热性能。（7）使用 COMSOL Multiphysics 软件模拟气凝胶纤维和气凝胶纤维织物在热和冷条件下的传热性质。（8）总结以上研究内容，分析并提出力学性能增强机制和保温隔热性能提高的机理。

4.2 结果与讨论

4.2.1 形貌分析

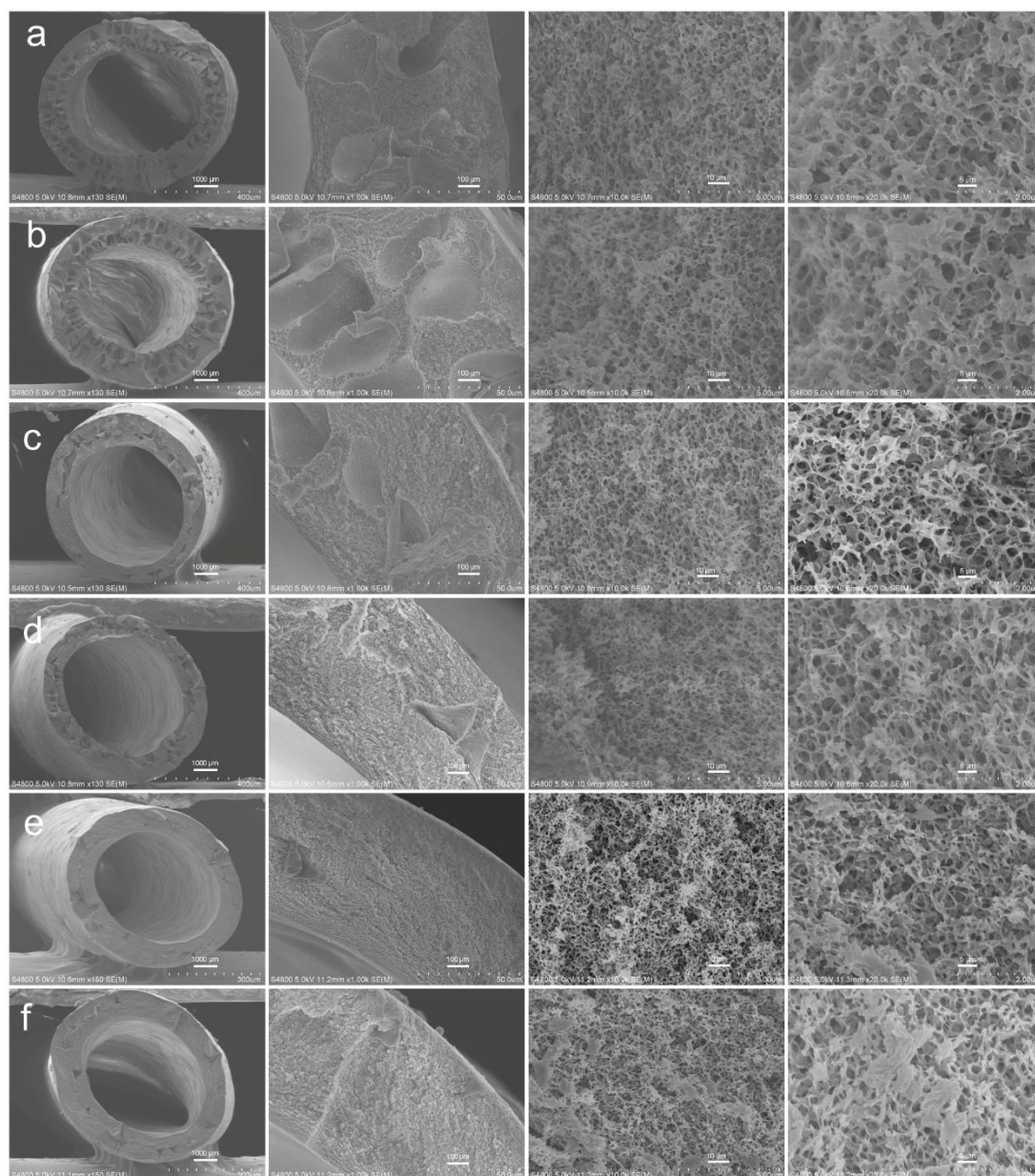


图 4-1 添加不同 LiCl 的 CA 中空纤维在 130、1 k、10 k、20 k 倍数的 SEM 电镜图: a) 0% LiCl; b) 2% LiCl; c) 4% LiCl; d) 6% LiCl; e) 8% LiCl; f) 10% LiCl.

Fig. 4-1 SEM images of CA hollow fibers with different LiCl in multiples of 150, 1 k, 10 k, and 20 k: a) 0%; b) 2% LiCl; c) 4% LiCl; d) 6%; e) 8% LiCl; f) 10% LiCl.

如图 4-1 所示, 通过添加不同含量 LiCl 的制得 CA 中空纤维的截面形貌图可以看出, LiCl 的含量对纤维孔径有明显的影响。随着 LiCl 含量的增加, 截面的孔径逐渐减小。LiCl 含量为 0% 时 (图 4-1 a), 纤维的孔径较大, 当 LiCl 含量为 2% 和 4% 时 (图 4-1 b、c), 孔径开始减小, 孔隙分布变得更加均匀紧密。当 LiCl 含量增加至 6% 和 8% 时 (图 4-1 d、e), 纤维截面的孔径进一步缩小, 结构变得更加紧凑。在 10% 时 (图 4-1 f), 孔径达到最小, 呈现高致密性。这表明 LiCl 的加入对通过调控相分离速率和溶液黏度对纤维的成孔过程具有重要影响, 从而优化了 CA 中空纤维的微观结构。

图 4-2 所示, 观察到添加 LiCl 后, 纺丝液形成的纤维沉积时间变长, 这表明纺丝液的成纤过程变慢。较长的纤维沉积时间使 CA 纤维的缺陷率降低, 结构更加紧密, 有助于增强其机械性能。

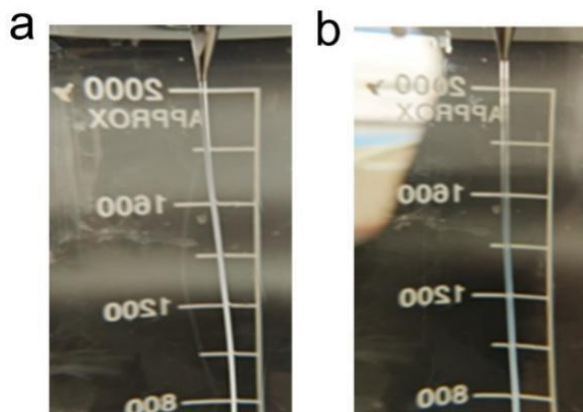


图 4-2 纺丝液的长度: a) 不含 LiCl; b) 含 LiCl.

Fig. 4-2 Length of spinning solution: a) LiCl-free; b) Contains LiCl.

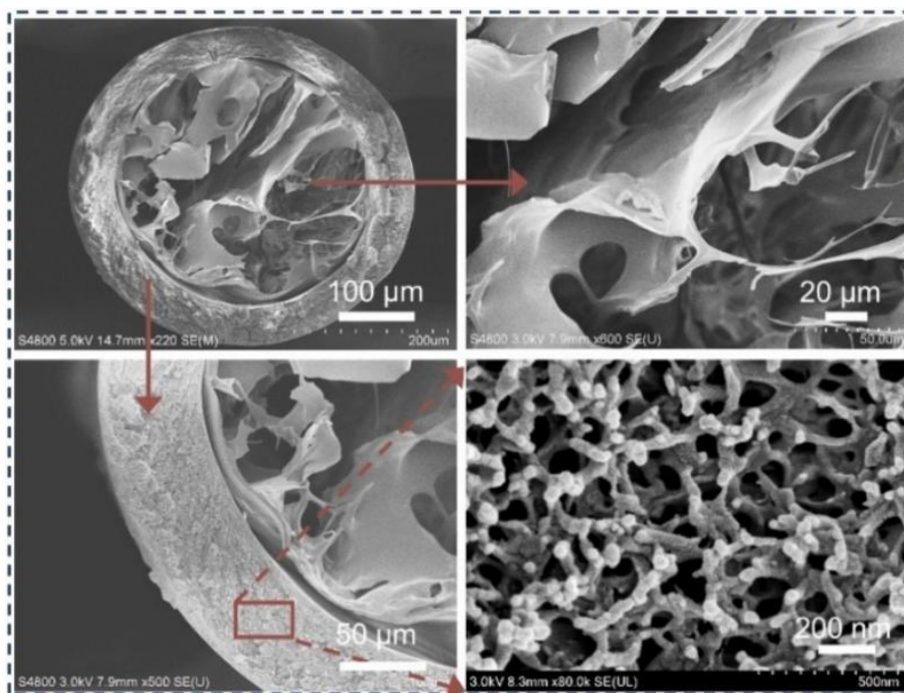


图 4-3 CA-SF 气凝胶纤维的 SEM 横截面图.

Fig. 4-3 SEM cross-sectional view of CA-SF aerogel fibers.

如图 4-3 所示, CA-SF 气凝胶纤维呈现核心-壳结构, 纤维直径为 $390.3 \pm 10.1 \mu\text{m}$ 。纤维细度是纺织品的重要指标, 直接影响织物的柔软性、透气性和湿气透过性。所得的 CA-SF 气凝胶纤维直径小于以往报道的纤维, 如 SF/氧化石墨烯气凝胶纤维 (直径 $918.6 \mu\text{m}$)^[28]、芳纶纳米纤维气凝胶纤维 (直径 $620.0 \mu\text{m}$)^[90]、聚酰亚胺气凝胶纤维 (直径 $540.0 \mu\text{m}$)^[91], 这可能增强了织物的穿着性。此外, CA 壳层具有高度多孔结构, 包含分级的微米级孔 (孔径范围为 $0.61 \sim 2.35 \mu\text{m}$) 和纳米级孔 (孔径范围为 $1.72 \sim 152.5 \text{ nm}$)。这种多孔结构能够将静止空气捕捉在 CA 层中, 从而有效地阻止热传导和对流。SF 核心呈现薄片纤维混合结构, 进一步限制了热传导和对流, 并减少了热辐射的传导路径。

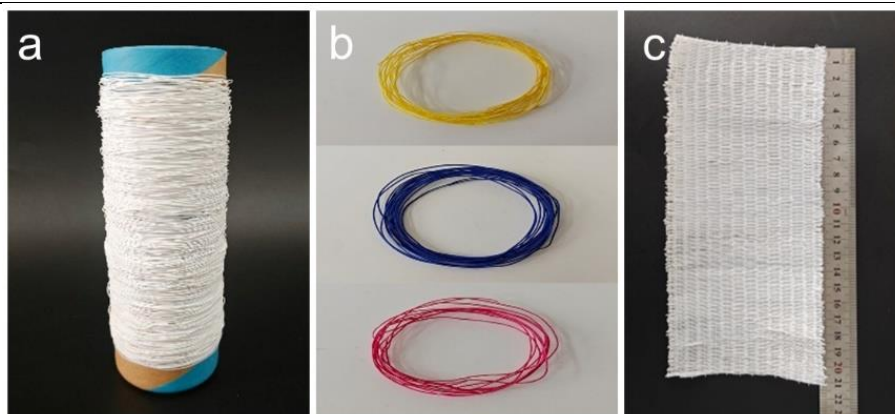


图 4-4 CA-SF 气凝胶纤维光学图片: a) CA-SF 气凝胶纤维卷的光学图像; b) CA-SF 气凝胶纤维的染色性; c) CA-SF 气凝胶纤维编成织物的光学图像。

Fig. 4-4 Optical image of CA-SF aerogel fiber: a) Optical image of CA-SF aerogel fiber roll; b) Stainability of CA-SF aerogel fibers; c) Optical image of CA-SF aerogel fibers woven into fabrics.

如图 4-4 (a) 所示, CA-SF 气凝胶纤维卷在纸筒上, 表明纤维具有连续生产性。此外, 图 4-4 (b) 所示, 所示由于 CA 和 SF 的天然亲水性, CA-SF 气凝胶纤维表现出良好的可染性, 气凝胶纤维在温和条件下均可染色。最后, 图 4-4 (c) 所示, 气凝胶纤维编织成了 $10 \times 20 \text{ cm}^2$ 的 CA-SF 织物面料, 表明 CA-SF 气凝胶纤维具有良好的可编织性。

4.2.2 孔隙分析

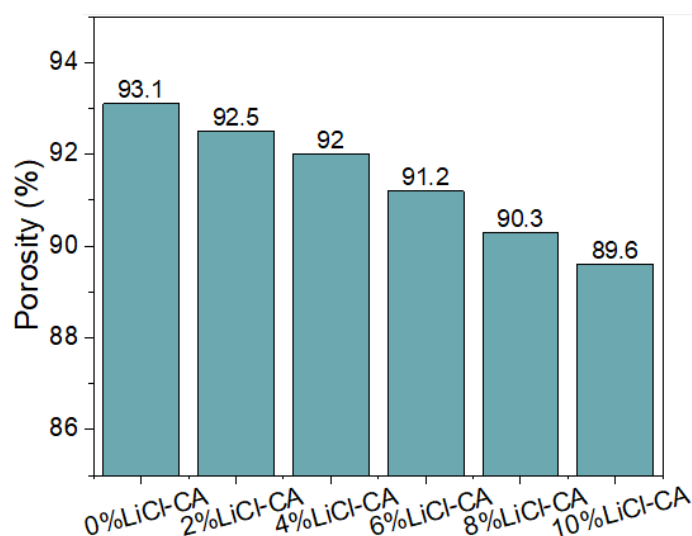


图 4-5 添加不同 LiCl 的 CA 中空纤维孔隙率。

Fig. 4-5 Porosity of CA hollow fibers with different LiCl added.

如图 4-5 可以看出, 随着 LiCl 含量的增加, CA 中空纤维的孔隙率呈现出逐渐下降。该趋势表明, LiCl 在纺丝液中的加入对纤维成孔结构有明显的抑制作用。

根据图 4-6 和图 4-7 所示, CA 中空纤维展示了多级多孔的微观结构, 其孔隙分布范围广泛, 既包含了微米级的孔隙 ($0.61 \sim 2.35 \mu\text{m}$), 又包含了纳米级的孔隙 ($1.72 \text{ nm} \sim 152.5 \text{ nm}$)。这种分级孔隙结构为气凝胶纤维提供了极为丰富的比表面积和高孔隙率, 使得 CA 中空纤维在高效热隔离材料中的潜力得以展现。

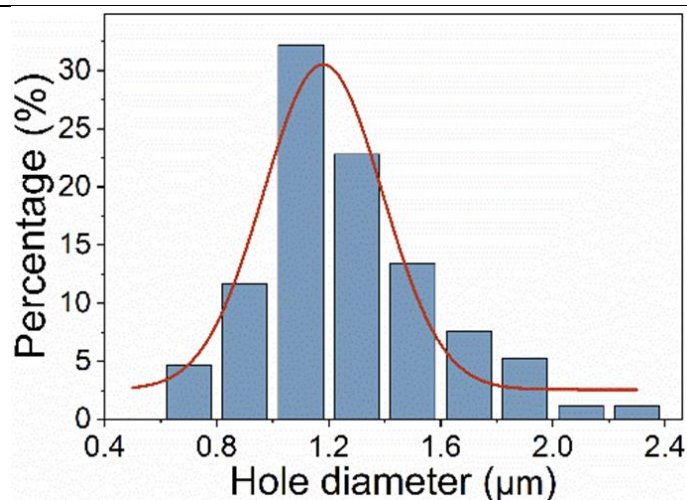


图 4-6 CA 中空纤维的孔直径分布.

Fig. 4-6 Pore diameter distribution of CA hollow fibers.

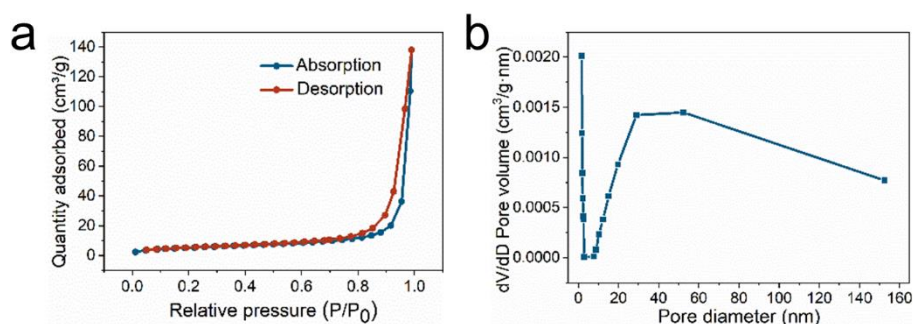


图 4-7 CA-SF 气凝胶纤维的孔径分布: a) 吸附/解吸等温线; b) BET-BJH 分析.

Fig. 4-7 Pore size distribution of CA-SF aerogel fibers: a) adsorption/desorption isotherms; b) BET-BJH analysis.

4.2.3 结构性质分析

4.2.3.1 FTIR 光谱分析

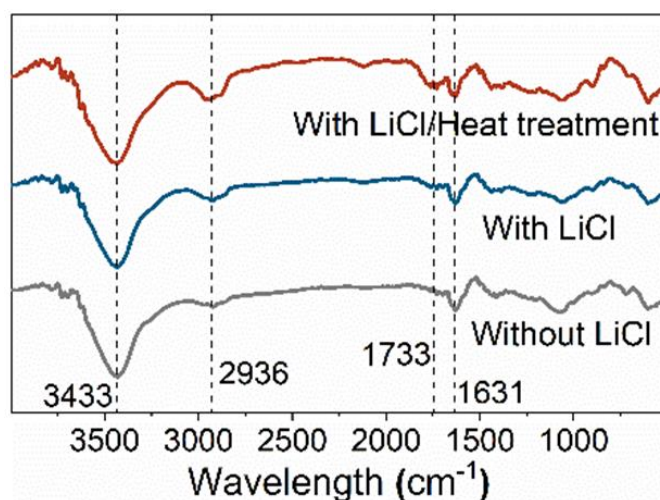


图 4-8 无 LiCl、有 LiCl 和热处理的 CA 气凝胶纤维的 FTIR 光谱图.

Fig. 4-8 FTIR spectra of CA aerogel fibers without LiCl, with LiCl and heat treatment.

如图 4-8 所示, 纤维素在 3433 cm^{-1} 处有一个特征峰代表 O-H 的伸长, 2936 cm^{-1} 处有一个特征峰代表亚甲基中 C-H 的不对称伸缩振动, 1733 cm^{-1} 和 1631 cm^{-1} 特征峰分别代表乙酸根的 C=O 的伸缩振动和乙酰基的 C=O 的伸缩振动^[92,93]。结果表明, 添加氯

化锂和热处理后引起了特征峰强度的增加，特别是 3433 cm^{-1} 和 2936 cm^{-1} 处的特征峰，这可能导致 CA 分子链之间的氢键相互作用的增加^[94,95]。

4.2.3.2 XRD 光谱分析

图 4-9 所示，在 XRD 光谱中， 9.1° 处的衍射峰被认为是半结晶性醋酸纤维素的特征峰^[96]。 17.5° 和 21.7° 的衍射峰则对应于结晶纤维素 I_β ^[97]。与没有 LiCl 的 CA 相比，添加 LiCl 后，尤其是热处理后的 CA，XRD 衍射峰的强度增加，进一步证明了热处理和 LiCl 添加后结晶度的增强。

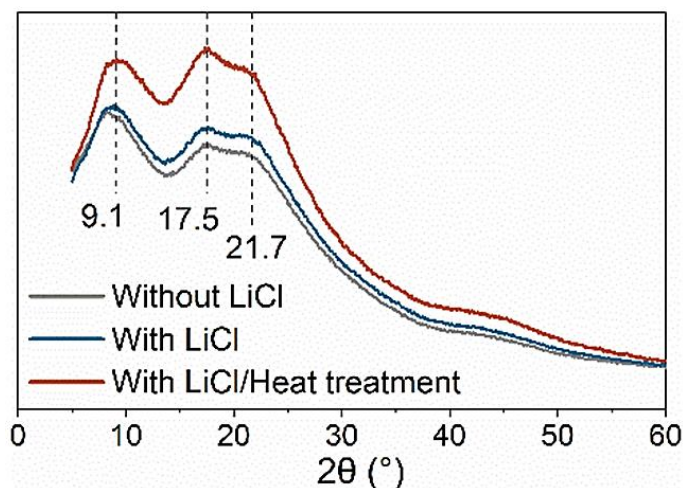


图 4-9 无 LiCl、有 LiCl 和热处理的 CA 气凝胶纤维的 XRD 光谱图。

Fig. 4-9 XRD spectra of CA aerogel fibers without LiCl, with LiCl and heat treatment.

4.2.3.3 DSC 谱图分析

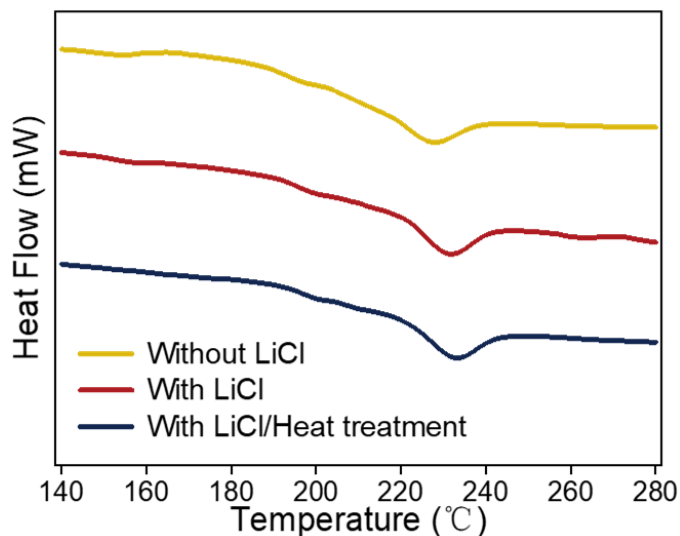


图 4-10 无 LiCl、有 LiCl 和热处理的 CA 气凝胶纤维的 DSC 谱图。

Fig. 4-10 DSC spectra of CA aerogel fibers without LiCl, with LiCl and heat treatment.

如图 4-10 所示，未加入 LiCl 溶解制得的气凝胶纤维熔点为 228.04°C ，加入 LiCl 溶解制得的气凝胶纤维熔点为 232.04°C ，熔点提高了 4°C ，这可能因为 LiCl 的添加，使 LiCl 中的 Cl^- 与纤维素分子的 $-\text{OH}$ 形成强氢键，从而破坏了纤维素分子之间的分子间氢键网络，使纤维素溶液溶解得更加充分、均匀，在后续湿法纺丝过程中，纤维素分子能够更好的排列和取向形成紧密、有序分子结构。添加 LiCl 溶解 CA 且热处理后制得的

气凝胶纤维熔点 233.05 °C，熔点提高了 1.1 °C，与未热处理相比，热处理能让气凝胶纤维结构变得更加紧密，也进一步提高了纤维气凝胶的韧性。

4.2.3.4 溶解机理分析

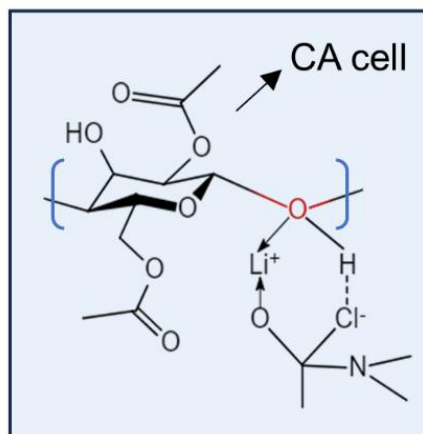


图 4-11 CA 在 DMAC/LiCl 中的溶解机制.

Fig. 4-11 Dissolution mechanism of CA in DMAC/LiCl.

在溶解过程中，LiCl 溶解在 DMAc 中形成 $[\text{Li}(\text{DMAc})]^+$ 阳离子和自由的 Cl^- 离子（图 4-11）^[98]。一方面， Cl^- 与 CA 分子链中的 $-\text{OH}$ 发生作用，形成氢键，从而破坏了 CA 原有的结晶区域中的氢键网络，另一方面， Cl^- 随后与 $[\text{Li}(\text{DMAc})]^+$ 结合，通过电荷排斥和体积效应增强了溶剂对 CA 结晶区域的渗透，从而促进了 CA 的溶解^[98,99]。前期研究表明，当纤维素在一定浓度以上溶解时，LiCl/DMAc 体系能形成液晶相溶液，这有助于提高纤维的结晶度，从而增强了所制备纤维的机械性能。

4.2.4 尺寸稳定性分析

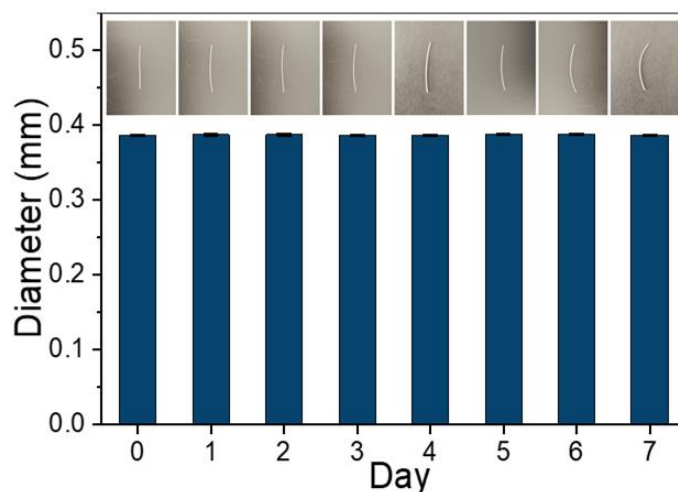


图 4-12 CA-SF 气凝胶纤维在水中 7 天的尺寸稳定性.

Fig. 4-12 Dimensional stability of CA-SF aerogel fibers in water for 7 days.

如图 4-12 所示，该气凝胶纤维展现出良好的耐水性，经过长时间浸泡在水中的测试结果显示，浸泡超过 7 天后，纤维的尺寸直径基本无变化，无明显膨胀或收缩。这一现象表明，该气凝胶纤维在湿润的环境下能够保持其原来的形貌，即使 CA 为亲水性的材料，但是经过溶解、湿法牵伸、热处理工艺制备后，其水分对 CA 气凝胶纤维无明显的

破坏。此外，通过搅拌测试进一步验证了其气凝胶纤维的耐水性。如图 4-13 所示，模拟了 CA-SF 织物的机洗现象，在以 800 rpm 的速度搅拌 40 分钟后，CA-SF 织物依然保持了原有的尺寸和形貌，没有出现明显的松散、变形或破裂的现象。

这一结果不仅证明了该纤维具有优异的耐水性，还进一步表明其在机洗过程中具有良好的尺寸稳定性。因此，CA-SF 织物在日常使用中的耐久性和适用性得到了有效保障，尤其是在面对长期水接触和清洗时，依然能够保持其优异的性能和结构形态。



图 4-13 CA-SF 织物的洗涤模拟: a) 洗涤前; b) 以 800 rpm 的速度洗涤 40 min; c) 洗涤后.

Fig. 4-13 Washing simulation of CA-SF fabric: a) before washing; b) Wash at 800 rpm for 40 min; c) After washing.

CA-SF 气凝胶纤维在极端温度条件下表现出了优异的热稳定性。如图 4-14 所示，在 -196°C 到 80°C 的温度范围内，纤维能够保持原有的尺寸稳定性，这证明了其在高低温环境中的出色尺寸稳定性，不会因温度变化而导致尺寸和形貌的损坏。这一特性使得 CA-SF 气凝胶纤维在各种极端温度条件下均可稳定的使用。

此外，随着纤维的机械性能得到进一步提升以及纤维直径的减小，CA-SF 气凝胶纤维表现出良好的可编织性。纤维不仅能够在不同的温度下保持柔韧性，还能够轻松弯曲并恢复原状。如图 4-15 所示，CA-SF 气凝胶纤维能够通过针孔并且顺利与棉织物编织成心形图案，展示了其在实际应用中的可编织性和适应性。表明 CA-SF 气凝胶纤维在纺织个人热管理领域中具有巨大的实际应用价值的潜力。

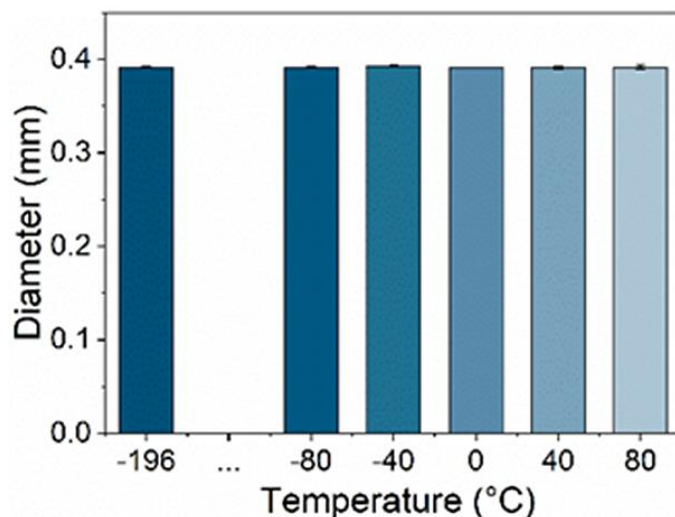


图 4-14 CA-SF 气凝胶纤维在不同温度下的尺寸稳定性.

Fig. 4-14 Dimensional stability of CA-SF aerogel fibers at different temperatures.

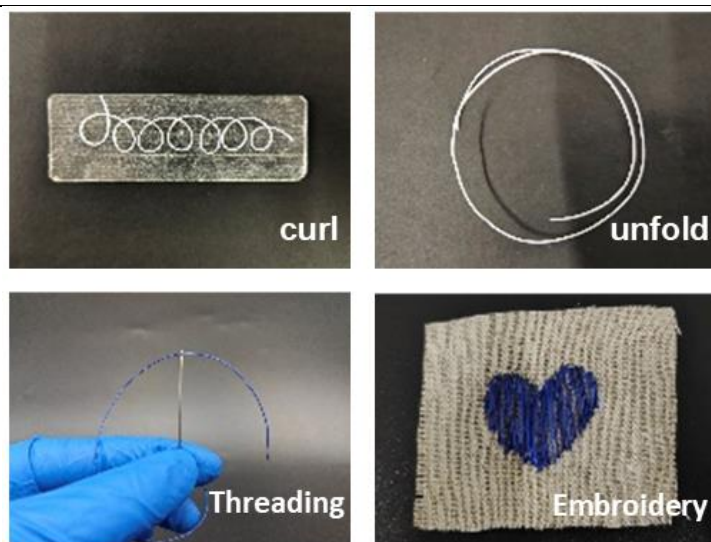


图 4-15 CA-SF 气凝胶纤维的针织性.

Fig. 4-15 Knitting properties of CA-SF aerogel fibers.

4.2.5 力学性能分析

由图 4-16 (a) 可以看出, 随着 LiCl 含量从 0% 逐渐增加到 8%, CA 中空纤维的断裂伸长率和断裂应变逐渐增大, 表明 LiCl 的加入有效改善了纤维的延展性和韧性。这可能是由于 LiCl 在纺丝过程中改变了相分离速率, 使纤维的孔隙结构更加均匀, 从而提高了纤维的力学性能。然而, 当 LiCl 含量进一步增加到 10% 时, 断裂伸长率和断裂应变反而下降。这可能是由于高浓度 LiCl 导致纺丝液在湿法纺丝中成形过慢, 从而影响了 CA 纤维的成形质量, 降低了纤维的力学性能。综上所述, 经过 LiCl 修饰的中空 CA 纤维在机械性能上得到了显著提升, 断裂应力为 7.25 MPa, 比没有添加 LiCl 的 CA 纤维 (3.77 MPa) 提高了 1.92 倍 (图 4-16 b)。

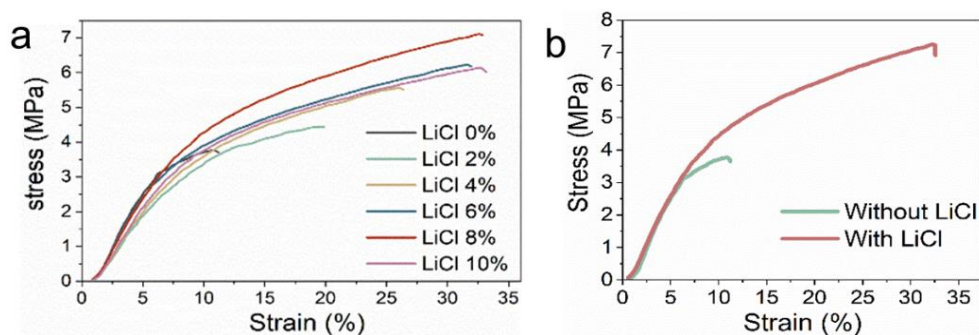


图 4-16 不同浓度 LiCl 的 CA 中空纤维的应力-应变图: a) 不同浓度 LiCl 的 CA 中空纤维的应力-应变图; b) 添加 LiCl 前后的应力-应变图.

Fig 4-16 Stress-strain patterns of CA hollow fibers with different concentrations of LiCl: a) Stress-strain diagram of CA hollow fibers with different concentrations of LiCl; b) Stress-strain diagram before and after adding LiCl.

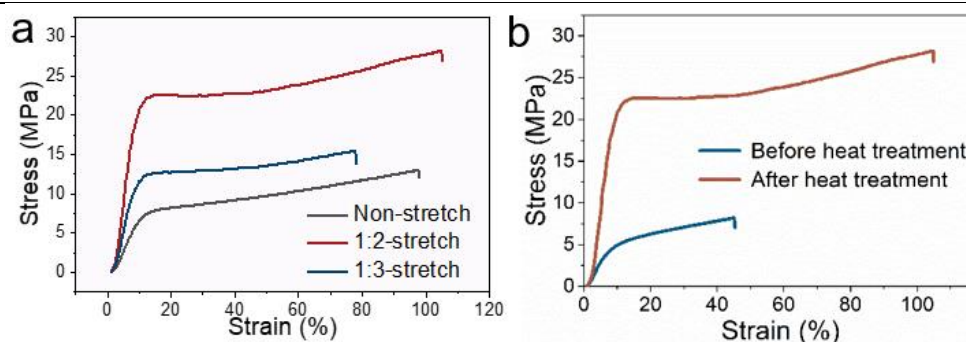


图 4-17 不同 CA 中空纤维的应力-应变图: a) 不同牵伸下的 CA 中空纤维的应力-应变图; b) 热处理和未热处理的 CA 中空纤维的应力-应变图.

Fig 4-17 Stress-strain diagram of hollow fibers of different CAs: a) Stress-strain diagrams of hollow fibers of CA under different draftings; b) Stress-strain diagram of CA hollow fibers with and without heat treatment.

此外, 图 4-17 (a) 可以看出, 根据前后纺丝的速度比为 1:2 和 1:3 牵伸比优化了气凝胶纤维的机械性能。1:2 时的断裂应力为 8.19 MPa, 明显高于没有拉伸的 CA 中空纤维。然而, 1:3 时的断裂应力为 7.53 MPa, 这可能是由于过度牵伸导致 CA 中空气凝胶纤维的结构损伤。如图 4-17 (b), 经过热处理后, CA-SF 气凝胶纤维的断裂应力显著提高, 达到了 28.2 MPa, 比未经热处理的纤维 (8.19 MPa) 提高了 3.44 倍。

热处理对 CA-SF 气凝胶纤维的机械性能增强效果非常显著, 这通过其 Young's 模量和韧性得到了明确验证。经过热处理的 CA-SF 气凝胶纤维表现出显著的提升, 其 Young's 模量达到了 95.73 MPa, 韧性为 9.08 MPa, 均显著高于未经热处理的气凝胶纤维 (如图 4-18 a)。这一变化表明, 热处理后, 纤维结构更加紧密, 从而赋予了气凝胶纤维更强的力学性能。此外, 实验表明, 经过热处理的 CA-SF 气凝胶纤维能够承受高达 400 g 的重量 (图 4-18 b), 这一数据进一步证明了其出色的承载能力和稳定性。这一承载能力远高于许多其他类型的气凝胶纤维, 说明 CA-SF 气凝胶纤维在承受外部负载时表现出了极好的机械强度和稳定性, 使其在实际应用中更具优势。

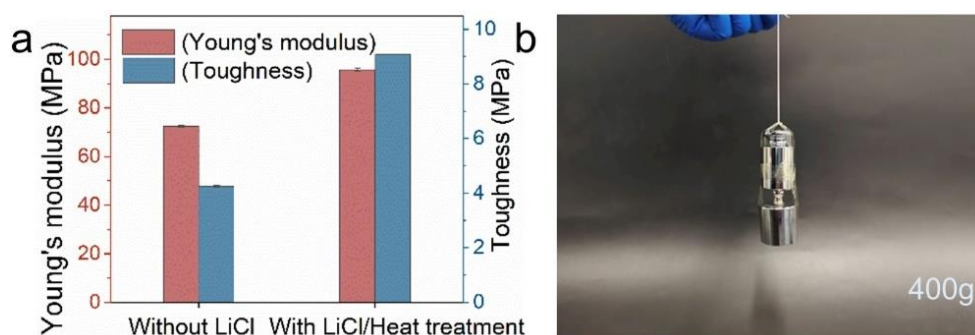


图 4-18 原始纤维和 CA-SF 纤维的机械性能: a) 原始纤维和 CA-SF 的杨氏模量和韧性; b) CA-SF 纤维拉起 400 g 重物的光学图像.

Fig. 4-18 Mechanical properties of virgin fibers and CA-SF fibers: a) Young's modulus and toughness of virgin fibers and CA-SF; b) Optical image of a 400 g weight pulled up by CA-SF fibers.

表 4-1 现有文献和这项工作中报道的气凝胶纤维的纤维直径、应力和断裂应变.
Table 4-1 Fiber diameter, stress, and breaking strain of aerogel fibers reported in the existing literature and in this work.

材料	纤维直径 (μm)	断裂应力 (MPa)	断裂应变 (%)	引用文献
丝素/氧化石墨烯气凝胶纤维	918.6	3.0	9.3	[28]
芳纶纳米纤维基气凝胶纤维	620.0	8.1	19.0	[90]
聚酰亚胺基气凝胶纤维	540.0	5.3	13.0	[91]
聚乙烯醇 PVA 气凝胶纤维	733.3	8.4	34.8	[100]
聚脲-纤维素复合气凝胶纤维	1100.0	6.4	10.5	[101]
SF-琼脂糖复合气凝胶纤维	600.0	1.6	22.0	[60]
聚苯并咪唑 (PBI) 气凝胶纤维	200.0	19.2	60.0	[102]
双网络聚酰亚胺/二氧化硅气凝胶纤维	560.0	12.2	102.0	[103]
聚酰胺-酰亚胺 (PAI) 气凝胶纤维	100.0	94.5	20.0	[104]
CA-SF 气凝胶纤维	390.3	28.2	104.0	本研究

CA-SF 气凝胶纤维在机械性能方面表现出优异的性能,特别是在断裂应力和断裂应变的表现上,相较于许多已经报道的气凝胶纤维,CA-SF 气凝胶纤维具有更高的断裂强度和更好的延展性。具体来说,CA-SF 气凝胶纤维的断裂应力和断裂应变分别高于聚乙烯醇 (PVA) 气凝胶纤维 (8.4 MPa, 34.8%)^[100]、聚脲-纤维素气凝胶纤维 (6.4 MPa, 10.5%)^[101]、SF-琼脂糖气凝胶纤维 (1.6 MPa, 22.0%)^[60]。

4.2.6 热性能分析

4.2.6.1 保温隔热性能分析

为了评估由 CA-SF 气凝胶纤维制成的 $4\times 5\text{ cm}^2$ 面料的热绝缘性能,进行了与传统面料的对比测试。控制样品包括相同尺寸的尼龙、棉织物和羊毛面料 (如图 4-19 所示)。



图 4-19 各种织物的光学图像.
Fig. 4-19 Optical images of various fabrics.

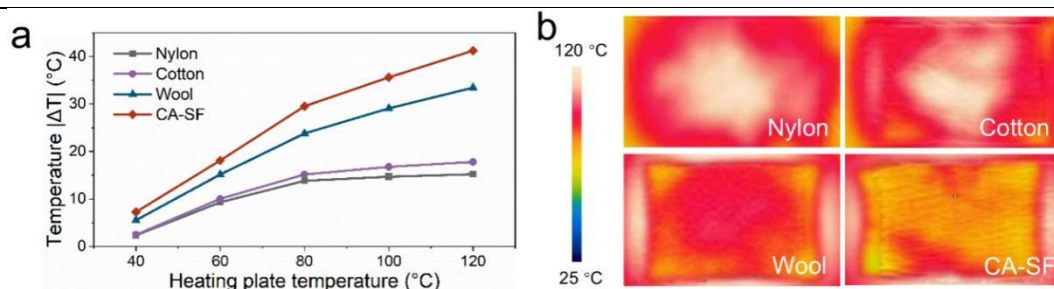


图 4-20 高温下不同织物的隔热性能: a) 板温度为 40 至 120 °C 的各种织物的 $|\Delta T|$; b) 120 °C 时各种织物的热成像图像.

Fig. 4-20 Thermal insulation properties of different fabrics at high temperatures: a) $|\Delta T|$ of various fabrics with a plate temperature of 40 to 120 °C; b) Thermal imaging images of various fabrics at 120 °C.

根据测试结果, 如图 4-20 (a) 所示, CA-SF 面料展现出了卓越的热绝缘性能。在 40 °C 到 120 °C 的温度范围内, CA-SF 面料的温差 ($|\Delta T|$) 达到了 41.2 °C, 明显高于羊毛面料 ($|\Delta T|$ 为 23.4 °C)、棉织物 ($|\Delta T|$ 为 17.8 °C) 和尼龙面料 ($|\Delta T|$ 为 15.2 °C)。这表明, CA-SF 气凝胶纤维面料具有更强的热阻隔能力, 有效地抑制了热量的传导。此外, 热成像测试进一步验证了这一结果。如图 4-20 (b) 所示的热成像图显示, 在相同的测试条件下, 不同面料的表面温度差异明显。尼龙面料的表面温度为 104.8 °C, 棉织物为 102.2 °C, 羊毛面料为 96.6 °C, 而 CA-SF 面料的表面温度仅为 78.8 °C。这表明, CA-SF 气凝胶纤维面料能够显著降低表面温度, 证明其在热隔离方面的优异性能。

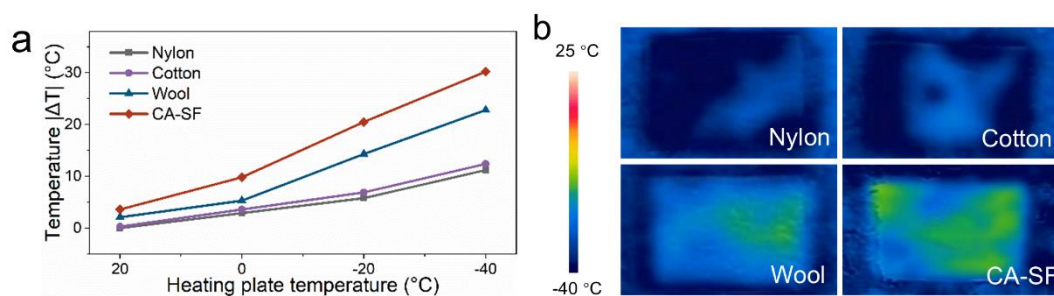


图 4-21 低温下不同织物的保温性能: a) 板温度为 -40 至 20 °C 的各种织物的 $|\Delta T|$; b) -40 °C 时各种织物的热成像图像.

Fig. 4-21 Thermal insulation properties of different fabrics at low temperatures: a) $|\Delta T|$ of various fabrics with a plate temperature of -40 to 20 °C; b) Thermal imaging images of various fabrics at -40 °C.

具有高热绝缘性能的材料应能在高温和低温范围内都有效。图 4-21 (a) 所示, CA-SF 面料在 -40 °C 到 20 °C 的温度范围内表现出优越的热绝缘性能。在 -40 °C 时, CA-SF 面料的温差 ($|\Delta T|$) 为 30.2 °C, 表明其能够保持体温并防止低温环境中的冻伤。图 4-21 (b) 示, -40 °C 下的热成像图显示尼龙、棉织物、羊毛和 CA-SF 面料的表面温度分别为 -28.8 °C、-27.6 °C、-17.2 °C 和 -9.8 °C, 进一步验证了 CA-SF 面料在低温环境下的卓越热绝缘性能。此外, 测量 10×20 cm² 的 CA-SF 面料的循环稳定性 (图 4-22)。结果表明, CA-SF 面料在 120 °C 下经过 160 分钟后, 仍然保持其热绝缘性能。这些发现证明了 CA-SF 面料在 -40 °C 到 160 °C 的温度范围内具有超高热绝缘性能, 并且具有长时间稳定性, 适用于实际应用。

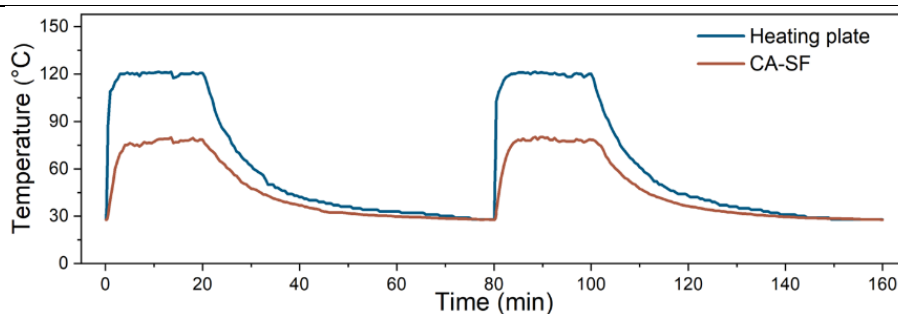


图 4-22 CA-SF 织物的热循环性能。

Fig 4-22 Thermal cycling performance of CA-SF fabric.

此外，采用 CA-SF 气凝胶纤维制成的面料表现出了非常低的热导率，达到 $0.033 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，显著低于常见的传统面料。例如，聚酯面料的热导率为 $0.150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，尼龙面料为 $0.250 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，而棉织物和羊毛面料的热导率分别为 $0.06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $0.04 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ （如图 4-23 所示）。这表明，CA-SF 气凝胶纤维在热传导方面具有显著优势，其低热导率使其成为理想的热绝缘材料，能够有效抑制热量的传递，提供更好的隔热效果。

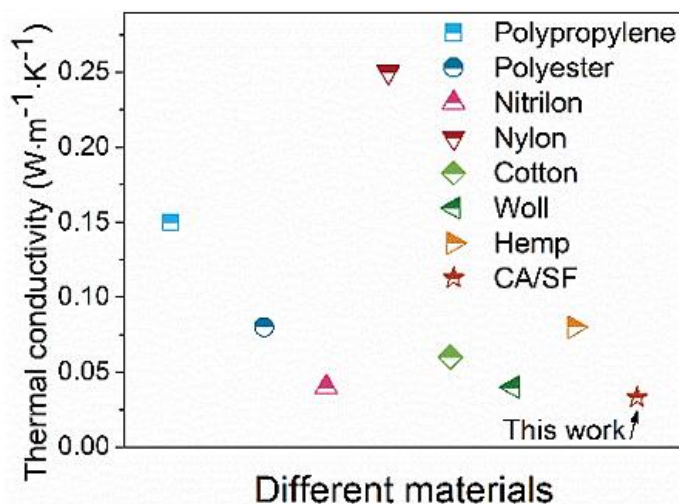


图 4-23 CA-SF 织物与其它材料的热导率。

Fig. 4-23 Thermal conductivity of CA-SF fabrics and other materials.

4.2.6.2 数值模拟

如图 4-24 所示，在模拟过程中，构建了 CA-SF 气凝胶纤维的二维热传导模型，并将其与固体 CA 纤维和空心 CA 气凝胶纤维进行了对比分析。在该模型中，CA-SF 气凝胶纤维的红色区域代表其内部结构的热传导特性，相较于空心 CA 纤维和固体 CA 纤维，CA-SF 纤维在下边界的温度分布更为集中。这表明，CA-SF 气凝胶纤维具有更有效的热隔离作用。为了进一步验证这一点，提取了沿中央轴的温度数据，以便可视化温度的具体变化趋势。

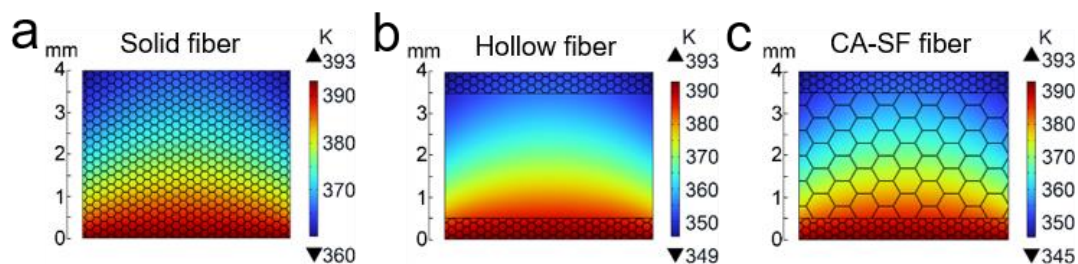


图 4-24 纤维的二维模拟: a) CA 固体纤维; b) CA 中空纤维; c) CA-SF 气凝胶纤维.

Fig. 4-24 2D simulation of fibers: a) CA solid fibers; b) CA hollow fibers; c) CA-SF aerogel fibers.

如图 4-25 所示, 在相同的高度下, CA-SF 气凝胶纤维的温度始终低于其他两种纤维, 证明其在热隔离性能上的优势。这一结果表明, CA-SF 气凝胶纤维通过其独特的结构有效减少了热量的传导, 表现出了优异的热绝缘特性。更重要的是, 在数值模拟中记录的 CA-SF 纤维表面温度为 79.1°C , 这一数值与实际实验中测得的表面温度 (78.8°C) 非常接近。这表明, 数值模拟结果与实验数据高度一致, 验证了本研究使用的数值模拟方法不仅可行, 而且可靠。

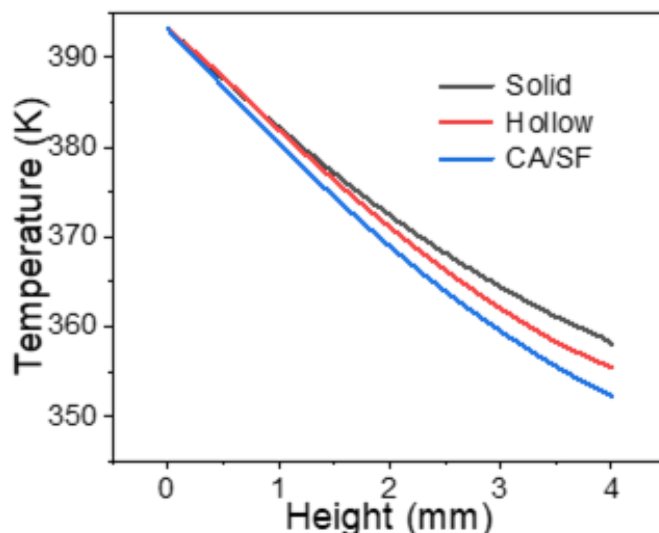


图 4-25 沿中心轴的温值比.

Fig. 4-25 Temperature ratio along the central axis.

CA-SF 面料不同层数的热绝缘性能也通过数值模拟和实验得到了验证。如图 4-26 和 4-27 所示, CA-SF 面料层数的增加使得热绝缘性能在不同温度范围内得到了增强, 具体表现在, 在模拟加热板温度为 120°C 时, 三层、两层和单层面料的表面温度分别为 64.1°C 、 68.4°C 和 77.9°C (图 4-26 d)。类似地, 在模拟加热板温度为 -40°C 时, 三层、两层和单层面料的表面温度分别为 -0.7°C 、 -4.8°C 和 -9.3°C (图 4-28)。实验数据验证了数值模拟结果。

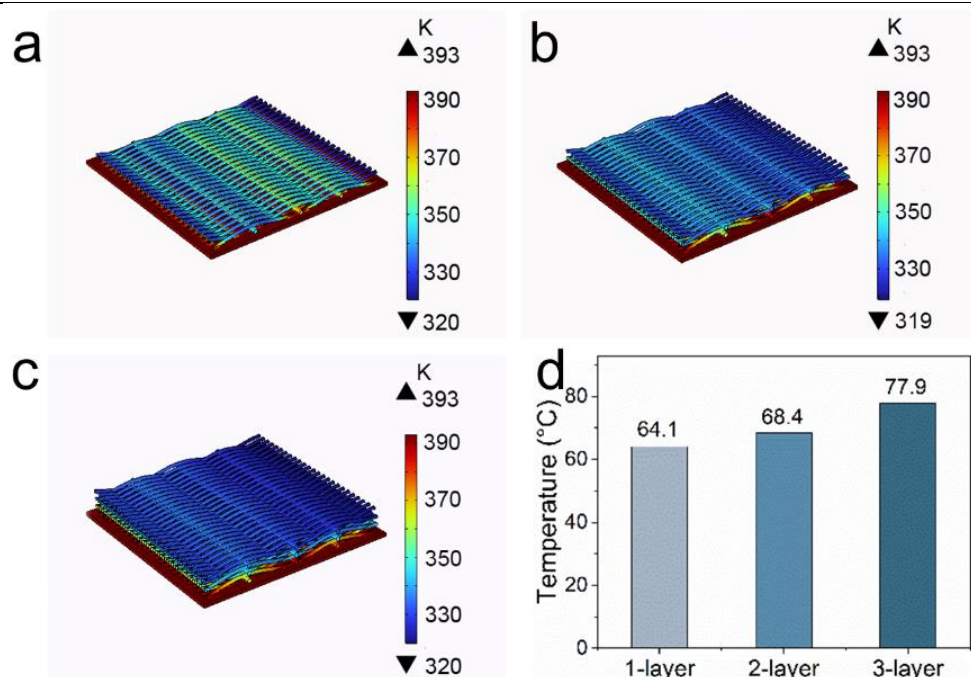


图 4-26 不同层 CA-SF 织物在 120 °C 的热模拟: a) 一层; b) 两层; c) 三层; d) 不同层的 CA-SF 织物的表面温度。

Fig. 4-26 Thermal simulation of different layers of CA-SF fabric at 120 °C: a) one layer; b) Two floors; c) three floors; d) Surface temperature of different layers of CA-SF fabrics.

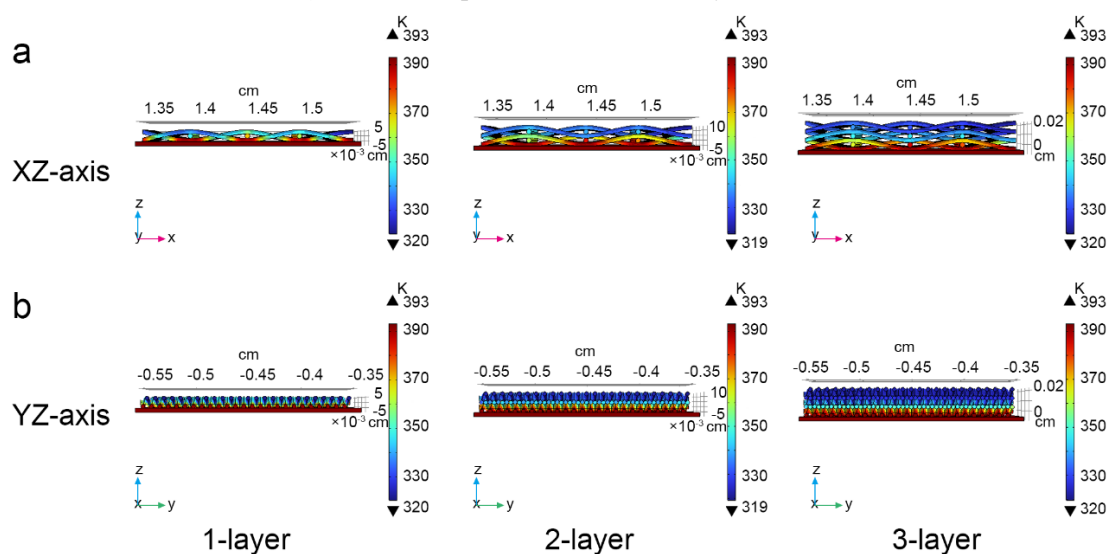


图 4-27 在模拟温度为 120 °C 下, 从不同视角观察的温度云图: a) XZ 轴; b) YZ 轴。

Fig. 4-27 Temperature contour at a simulated temperature of 120 °C from different perspectives: a) XZ axis; b) YZ axle.

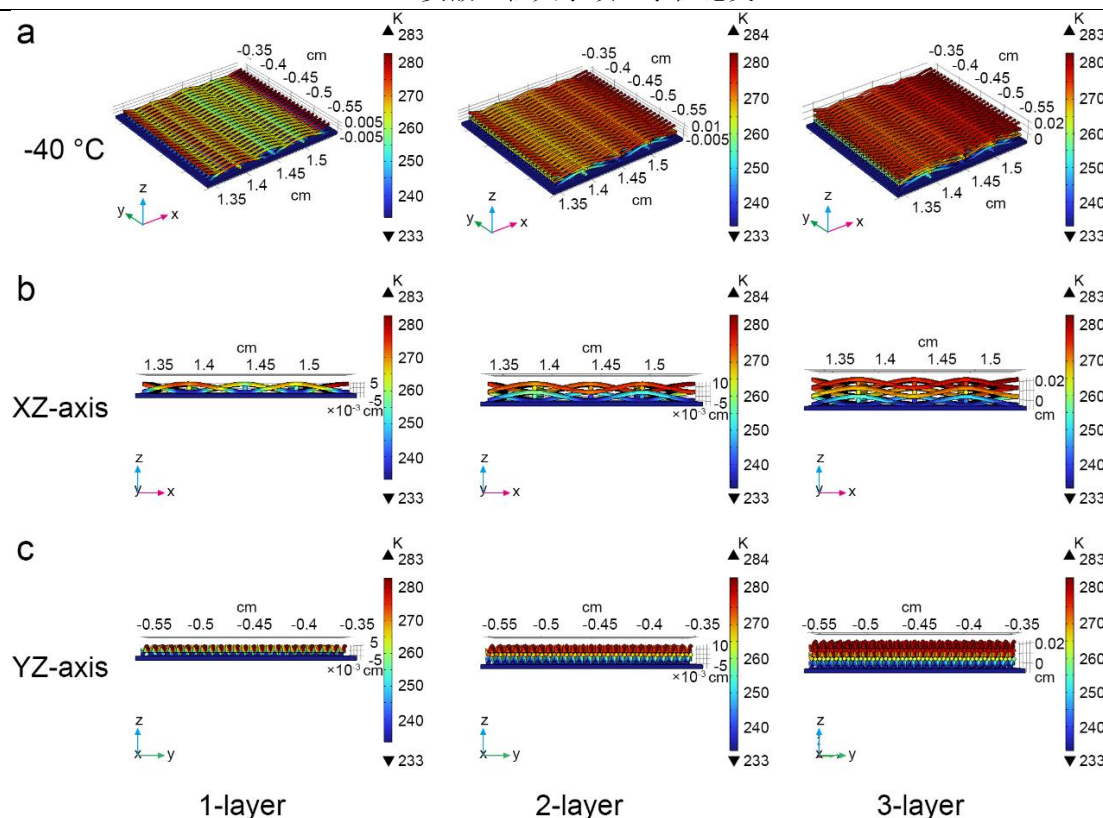


图 4-28 模拟温度为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 从不同视角观察的温度图: a) 整体视图, b) XZ 轴; c) YZ 轴.

Fig. 4-28 Simulate the temperature maps observed from different perspectives at a temperature of $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) overall view, b) XZ axis; c) YZ axle.

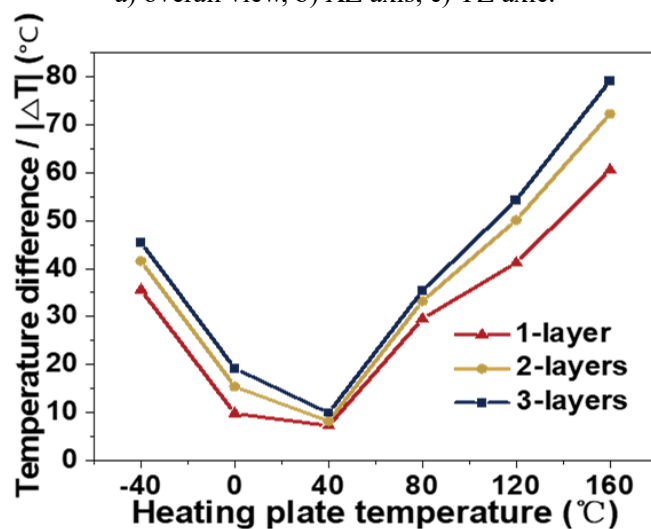


图 4-29 在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 不同层数的 CA-SF 面料的温差 ($|\Delta T|$)。

Fig. 4-29 Temperature difference of CA-SF fabric with different layers in the temperature range of $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($|\Delta T|$).

如图 4-29 和 4-30 所示, CA-SF 面料随着面料层数的增加, 表现出了更好的热绝缘性能, 覆盖了 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围。例如, 在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 单层、两层和三层面料的温差 ($|\Delta T|$) 分别为 $30.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $36.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $40.5\text{ }^{\circ}\text{C}$; 在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 单层、两层和三层面料的温差 ($|\Delta T|$) 分别为 $60.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $72.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $79.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这些结果表明, CA-SF 面料在高温和低温环境下均能够实现定制化的高热绝缘性能。

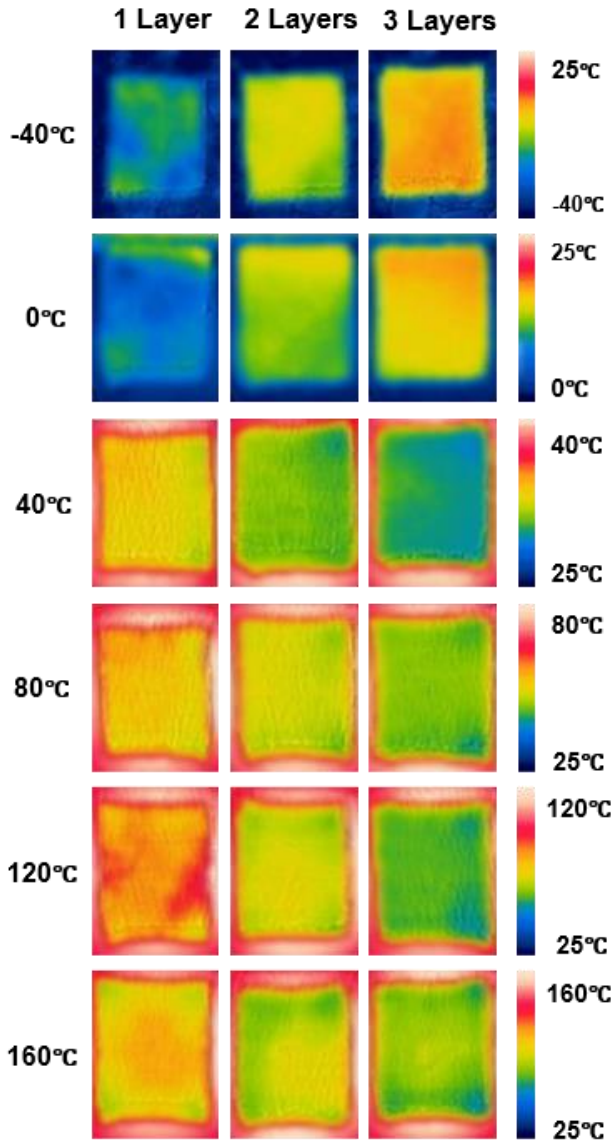


图 4-30 -40 °C到 120 °C的 CA-SF 织物的不同层数的热成像图.

Fig. 4-30 Thermal imaging of different layers of CA-SF fabric from -40 °C to 120 °C.

表 4-2 现有文献和本研究中报道的热绝缘性能.

Table 4-2 Thermal insulation properties reported in the existing literature and in this study.

材料	加热温度 (°C)	材料表面温度 (°C)	$ \Delta T $	引用文献
纳米纤维素气凝胶纤维	150	130	20	[27]
芳纶纳米基气凝胶纤维	160	133	27	[90]
聚酰亚胺气凝胶纤维	150	110	40	[91]
SF-琼脂糖复合气凝胶纤维	140	116	24	[60]
聚酰胺-酰亚胺气凝胶纤维	100	73.4	26.6	[104]
CA/PAA 包覆的丝素气凝胶纤维	100	70.7	29.3	[61]
聚酰亚胺气凝胶纤维	150	130.5	19.5	[84]
聚酰亚胺气凝胶纤维	150	106.5	43.5	[105]
基于芳纶纳米纤维的气凝胶纤维	160	117.5	42.5	[85]
CA-SF 气凝胶纤维	160	99.4	60.6	本研究

值得注意的是, CA-SF 面料在热绝缘性能方面表现出卓越的优势, 其绝缘效果显著优于以往文献中报道的其他气凝胶纤维材料 (见表 4-2)。例如, 纳米纤维素气凝胶纤维在 150 °C 条件下的温差 ($|\Delta T|$) 仅为 20 °C^[27], 芳纶纳米基气凝胶纤维在 160 °C 时的 $|\Delta T|$ 为 27 °C^[90], 而基于聚酰亚胺的气凝胶纤维在 150 °C 时的 $|\Delta T|$ 为 40 °C^[91]。相比之下, CA-SF 面料在相似或更高温度条件下展现出更大的温差值, 表明其具有更优异的热阻隔能力。

4.2.6.3 保温隔热机理

综上所述, CA-SF 面料出色性能的机制如下: 一方面, CA-SF 气凝胶纤维发展出具有分级和高度多孔的核心-壳结构, CA 壳层内具有微米级孔洞/纳米级孔隙, 而 SF 核心具有薄片-纤维混合结构 (图 4-31), 这有效地阻止了空气流动并限制了热传导, 从而实现了高热绝缘性能。另一方面, 从理论上讲, 热导率可以通过公式 4-1 所示^[85,86,106]:

$$\lambda = \lambda_{conv} + \lambda_{cond} + \lambda_{rad} \quad (4-1)$$

其中, λ 是总热导率, λ_{conv} 是通过空气对流的热传导, λ_{cond} 是空气与织物之间的热传导, λ_{rad} 是通过红外辐射的热传导。

与空心 CA 气凝胶纤维相比, 引入 SF 核心可以进一步阻止空气流动并限制热传导, 从而降低了 λ_{conv} 和 λ_{cond} ^[107]。此外, SF 核心的多孔薄片-纤维混合结构增强了红外反射率, 并减少了热辐射的传导路径, 从而使 λ_{rad} 显著低于空心 CA 气凝胶纤维 (图 4-31)。因此, 核心-壳 CA-SF 气凝胶纤维实现了更低的热导率和优异的热绝缘性能, 为个人热管理和相关领域的实际应用奠定了坚实的基础。

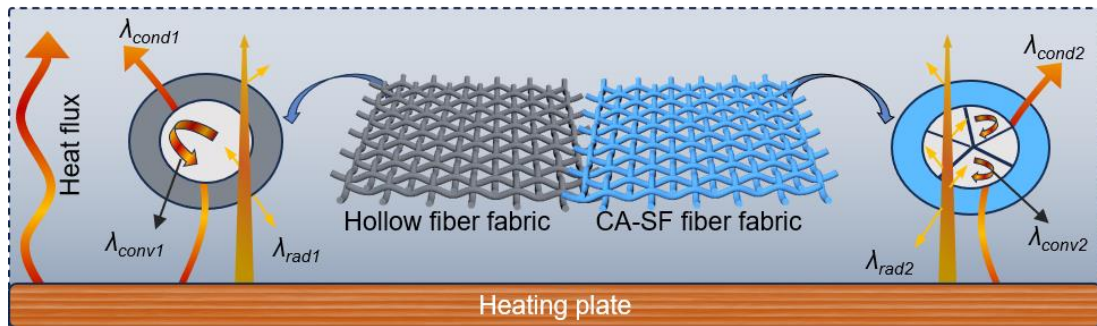


图 4-31 空心 CA 纤维和 CA-SF 气凝胶纤维的热绝缘机制示意图。

Fig. 4-31 Schematic diagram of the thermal insulation mechanism of hollow CA fibers and CA-SF aerogel fibers.

4.2.6.4 模拟室内场景和实际户外测试

为了进一步评估 CA-SF 面料的热绝缘性能, 开展了模拟实验和实际户外测试。如图 4-32 (a) 所示, CA-SF 面料被用于覆盖装有 80 °C 热水的量筒, 并通过热成像技术观察其表面温度分布。热成像图显示, CA-SF 面料上出现了明显的黄绿色和蓝色区域, 表明其有效阻隔了热量的传递, 从而展现出优异的热绝缘性能。这一实验结果表明, CA-SF 面料在高温环境下具有广泛的应用潜力, 例如在炎热夏季可用于遮阳降温, 减少人体因高温暴露引起的中暑风险。此外, 在日常生活和工业生产中, 该面料还可作为隔热材料, 防止热烫伤, 提高工作环境的安全性。类似地, 在图 4-32 (b) 所示的实验中, CA-SF 面

料被用于覆盖装有 -40°C 干冰的量筒。热成像结果同样显示，面料表面呈现黄绿色和蓝色区域，这表明其有效抑制了冷量向外扩散，表现出良好的隔热保温性能。这一结果进一步证明，CA-SF 面料在寒冷环境下同样具有广泛的应用价值，例如在冬季可以用于保暖衣物，以帮助维持人体温度，减少热量散失。此外，该面料还可用于工业及建筑领域，如管道防冻保护，以防止低温对水管和设备造成损害，确保正常运行。

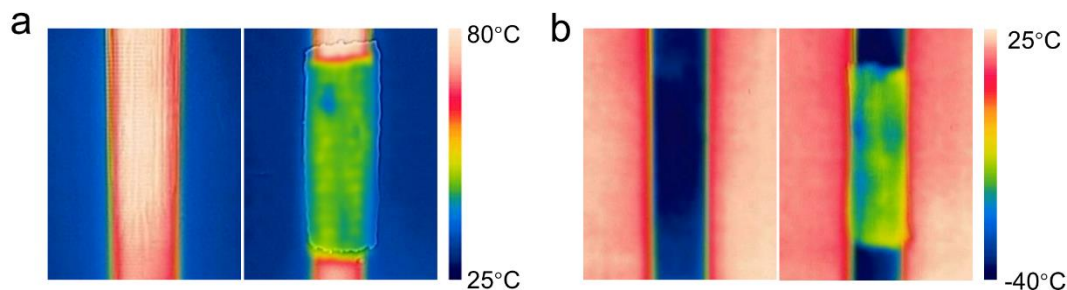


图 4-32 室内场景模拟: a) CA-SF 面料覆盖装有 80°C 热水量筒的性能表现; b) A-SF 面料覆盖装有 -40°C 干冰的量筒的性能表现.

Fig. 4-32 Indoor Scenario Simulation: a) Performance of CA-SF fabric covered with 80°C hot water measuring cylinder; b) Performance of A-SF fabric covered with graduated cylinders filled with -40°C dry ice.

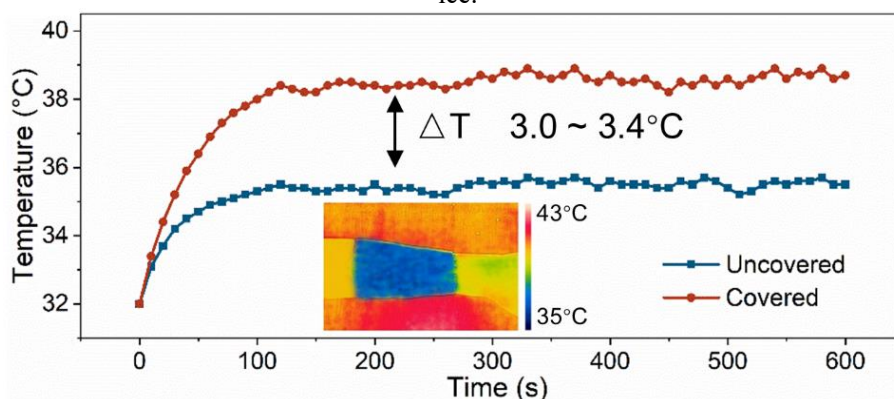


图 4-33 CA-SF 面料包裹手臂的实际户外测试.

Fig 4-33 Practical outdoor test of the CA-SF fabric wrapping arm.

此外，为了进一步验证 CA-SF 面料在实际环境中的隔热性能，我们在户外高温环境下进行了真实场景测试。实验在气温为 $39\sim 40^{\circ}\text{C}$ 的芜湖地区进行，将 CA-SF 面料包裹在手臂上，并通过热成像技术监测其温度变化。如图 4-33 所示，热成像图的插图清晰地展示了覆盖和未覆盖区域之间明显的色差，这表明 CA-SF 面料能够有效减少热量传递，从而提供优异的热隔离效果。在实验过程中，皮肤表面温度随时间变化进行监测。结果显示，在 150 s 内，覆盖 CA-SF 面料的皮肤表面温度稳定在 $35.2\sim 35.5^{\circ}\text{C}$ ，相比之下，未覆盖区域的皮肤表面温度则上升至 $38.2\sim 38.9^{\circ}\text{C}$ ，表明面料的隔热效果能够显著降低皮肤受热程度。此外，计算得到的温差 $|\Delta T|$ 为 $3.0\sim 3.4^{\circ}\text{C}$ ，进一步证实了 CA-SF 面料在高温环境下的出色隔热性能。该实验结果不仅展示了 CA-SF 面料在个人防护方面的应用潜力，例如用于防止夏季户外活动中的过热风险，还突显了其在节能建筑、户外作业防护及其他热管理相关领域的广阔前景。

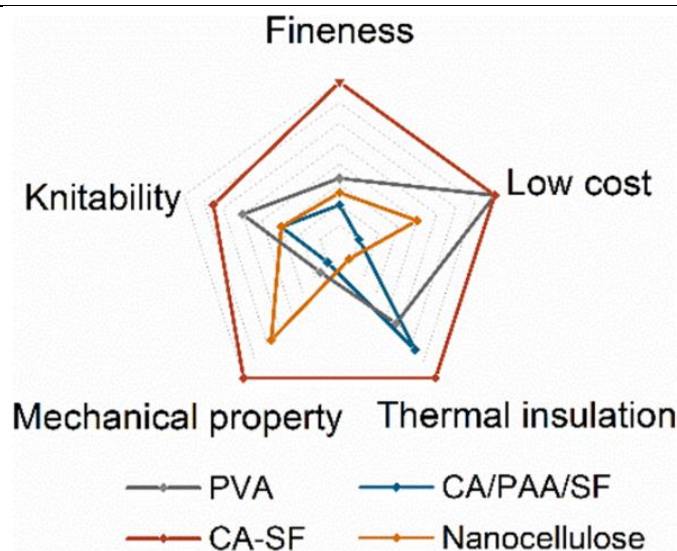


图 4-34 CA-SF 气凝胶纤维与文献中报道的其他气凝胶纤维的综合比较.

Fig. 4-34 A comprehensive comparison of CA-SF aerogel fibers with other aerogel fibers reported in the literature.

总体而言, CA-SF 全生物质面料凭借其优异的防水性、易染色性、细纤维直径、出色的机械性能以及良好的可编织性, 展现出多方面的优势。此外, 该面料还融合了高效的热绝缘性能、低成本和可大规模生产的特点, 进一步提升了其应用前景 (图 4-34)。与其他气凝胶纤维相比, CA-SF 气凝胶纤维在多个重要性能指标上表现优异。例如, CA/SF 气凝胶纤维具有较低的热导率、良好的热隔离效果和优异的力学性能, 这使得其在实际工业应用中具有巨大的潜力。与传统材料如 CA/PAA 包覆的 SF 气凝胶纤维^[61]、纳米纤维素气凝胶纤维^[27]以及 PVA 气凝胶纤维^[100]相比, CA-SF 气凝胶纤维不仅具备更低的成本, 还因其全生物质的来源, 符合日益注重环保和可持续发展的市场需求。这些特点使得 CA-SF 气凝胶纤维在许多高性能隔热材料的应用中更具有竞争力。

4.3 本章小结

本章中, 对 CA-SF 气凝胶纤维表征进行了分析, 根据结构性质和力学性能探讨了溶解机理, 配合 COMSOL Multiphysics 模拟对保温隔热性能进行研究。具体研究结果如下:

(1) 本章采用最优的 LiCl/DMAC 体系溶解 CA 后, 再根据湿法纺丝牵伸和热处理工艺, 制备了一种全生物质核心-壳结构的 CA-SF 气凝胶纤维。该 CA-SF 气凝胶纤维的孔隙率达到 88.8%, 但其机械性能令人印象深刻, 断裂应力和应变分别为 28.18 MPa 和 104%。这些性能是由于氯化锂诱导的缓慢成型和热处理后结晶的增强。

(2) CA-SF 气凝胶纤维具有优异的抗水性, 在浸泡在 25 °C 水中 7 天后的尺寸结构依然稳定。此外 CA-SF 气凝胶纤维在极端温度条件下表现出了优异的热稳定性。在 -196 °C 到 80 °C 的温度范围内, 纤维能够保持原有的尺寸稳定性。且 CA-SF 气凝胶纤维易于染色。

(3) 基于多级孔隙结构、低热导率和气凝胶纤维的核心-壳结构, 编织的面料表现出卓越的热绝缘性能, 在 120 °C 下的温差 ($|\Delta T|$) 为 41.2 °C, 在 -40 °C 时, CA-SF 面料的温差 ($|\Delta T|$) 为 30.2 °C, 超过了以前研究报告的结果。在相同的测试条件下, 不同面

料的表面温度差异明显。尼龙面料的表面温度为 104.8 °C，棉织物为 102.2 °C，羊毛面料为 96.6 °C，而 CA-SF 面料的表面温度仅为 78.8 °C。

(4) 使用 COMSOL Multiphysics 软件对 CA-SF 气凝胶纤维进行了隔热模拟，结果显示记录的 CA-SF 纤维表面温度为 79.1 °C，这一数值与实际实验中测得的表面温度 (78.8 °C) 非常接近。CA-SF 织物不同层数的热绝缘性能也通过数值模拟和实验得到了验证。在模拟加热板温度为 120 °C 时，三层、两层和单层面料的表面温度分别为 64.1 °C、68.4 °C 和 77.9 °C。在模拟加热板温度为 -40 °C 时，三层、两层和单层面料的表面温度分别为 -0.7 °C、-4.8 °C 和 -9.3 °C。

(5) 根据保温隔热测试和 COMSOL Multiphysics 模拟分析，提出了 CA-SF 气凝胶纤维保温隔热机理，同时对 CA-SF 织物进行了模拟室内场景和实际户外的测试，结果表明，CA-SF 织物在高温、寒冷环境下具有广泛的应用潜力，这些发现有望激发在生物质气凝胶纤维和先进纺织品开发领域的广泛研究，尤其是在个人热管理、可穿戴电子产品和绿色建筑等新兴应用中的广泛应用。

第5章 结论及展望

5.1 结论

本课题旨在研究 DF@SF 复合气凝胶和 CA-SF 复合气凝胶纤维的制备及其在保温隔热性能。主要结论如下：

(1) DF@SF 复合气凝胶的力学性能及其保温隔热性能。

通过冷冻干燥等技术设计了全生物质 DF@SF 气凝胶并开发了 3D 增强结构，其中 DF 的多级组分在多个方向上散布在 SF 基质中。这种类型的 3D 增强结构赋予了 DF@SF 气凝胶增强的机械性能（压应力是 SF 气凝胶的 3.44 倍）和令人印象深刻的压缩回弹性（300 次，78.8%）。同时，DF@SF 气凝胶呈现多级多孔结构（孔隙率 97.64%），具有微米级孔和纳米级孔隙，导热系数低至 $0.034 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，可有效抑制空气流通并限制热传递，从而提高隔热性能。此外，DF 的添加减小了平均孔径，从而进一步防止了热对流并最大限度地减少了气凝胶内部的热辐射。因此，DF@SF 气凝胶表现出优异的隔热性能，工作温度范围从 40°C 到 160°C ，并且稳定性好，可回收利用。因此，这种全生物质 DF@SF 气凝胶可以提供另一种形式的高性能隔热。

(2) CA-SF 复合气凝胶纤维的力学性能及其保温隔热性能。

通过连续同轴湿纺法、简单热处理和冷冻干燥制备了全生物质 CA-SF 气凝胶纤维。所得的 CA-SF 气凝胶纤维的孔隙率达到 88.8% 且表现出令人印象深刻的机械性能，断裂应力和应变分别为 28.18 MPa 和 104%。这些特性归因于氯化锂诱导的缓慢成型和热处理衍生的结晶增强。此外，CA-SF 气凝胶纤维具有优异的耐水性和易染色性。基于气凝胶纤维的多孔结构、低导热性和核壳结构，针织物表现出出色的隔热性能，在 120°C 的热阶段温度下 $|\Delta T|$ 为 60.6°C ，优于以前的研究。数值模拟结果，与实验结果一致，这种创新方法为设计可持续的气凝胶纤维和多功能纺织品铺平了道路，在个人热管理中具有广阔的应用前景。

5.2 展望

本课题成功构建了 DF@SF 气凝胶和 CA-SF 气凝胶纤维两种复合材料，并研究了其力学性能以及保温隔热性能，提出了两种性能的作用机制。两种复合材料表现出良好的机械性和优异保温隔热性能。但由于时间原因，本论文仍有一些问题需要继续考虑和研究，具体如下：

(1) 设计制备的 DF@SF 气凝胶具有较好的力学性能和优良的保温隔热性能，但是加入的羽绒绒朵的尺寸大小对气凝胶性能尤其是力学性能的影响需要进一步探究。此外，羽绒绒朵的尺寸大小对气凝胶的保温隔热性能影响也需要进一步探究和分析。

(2) 数值模拟与理论模型构建方面，当前本论文仅对 CA-SF 气凝胶纤维的隔热性能进行了传热模拟，应该借助多物理场耦合数值模拟技术，如力学行为的理论模拟，通

过“计算—实验—优化”的闭环设计，为制备工艺参数和材料结构优化设计提供科学指导，实现复合气凝胶性能的精准调控。

（3）在多功能纤维设计方面，当前 CA-SF 气凝胶纤维不仅具备优异的保温隔热性能，还展示了出色的尺寸稳定性、耐水性、可编织性和可染色性。未来可在此基础上进一步拓展纤维的多功能性，例如通过引入自清洁、防火、电磁屏蔽等功能，实现织物在不同环境下的综合应用，满足可穿戴智能设备、航空航天以及绿色建筑等领域需求。

参考文献

- [1] Lu J, Hao W, Wu X, et al. Electronic modulation of the 3D architected Ni/Fe oxyhydroxide anchored n-doped carbon aerogel with much improved oer activity: 3[J]. Gels, 2023, 9(3): 190.
- [2] Dong C, Hu Y, Zhu Y, et al. Fabrication of textile waste fibers aerogels with excellent oil/organic solvent adsorption and thermal properties[J]. Gels, 2022, 8(10): 684.
- [3] Li L, Yang G, Lyu J, et al. Folk arts-inspired twice-coagulated configuration-editable tough aerogels enabled by transformable gel precursors[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 8450.
- [4] Anonymous. Radiation-initiated high strength chitosan/lithium sulfonate double network hydrogel/aerogel with porosity and stability for efficient CO₂ capture[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2021, 11(33): 20486-20497.
- [5] Chen Y X, Klima K M, Brouwers H J H, et al. Effect of silica aerogel on thermal insulation and acoustic absorption of geopolymer foam composites: the role of aerogel particle size[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 242: 110048.
- [6] Li J, Huang J, Hua L, et al. Poly (vinyl alcohol) assisted regulation of aramid nanofibers aerogel structure for thermal insulation and adsorption[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 339: 111997.
- [7] Tian J, Yang Y, Xue 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.
- [8] Wu K, Dong W, Pan Y, et al. Lightweight and flexible phenolic aerogels with three-dimensional foam reinforcement for acoustic and thermal insulation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(3): 1241-1249.
- [9] 翟文涛, 王俞舒, 江俊杰. 低碳节能背景下有机气凝胶的发展及应用[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(3): 357-368, 354.
- [10] 王伊辰, 李思成, 王学宝. 气凝胶在防火和灭火领域的应用研究进展[J]. 消防科学与技术, 2024, 43(12): 1683-1689.
- [11] 曾佳程, 李中华, 罗洁, 等. 纤维素基复合气凝胶的隔热研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(10): 130-132.
- [12] Liu Z, Gao B, Miao Y, et al. Silk fibroin/carbon nanofiber composite aerogel for efficient and stable solar steam generation[J]. Composites Communications, 2022, 36: 101358.
- [13] Maleki H, Whitmore L, Hüsing N. Novel multifunctional polymethylsilsesquioxane-silk fibroin aerogel hybrids for environmental and thermal insulation applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(26): 12598-12612.
- [14] Yang H, Wang P, Yang Q, et al. Superelastic and multifunctional fibroin aerogels from multiscale silk micro-nanofibrils exfoliated via deep eutectic solvent[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 224: 1412-1422.

- [15] 王宗乾, 杨海伟, 周剑, 等. 尿素脱胶对丝素蛋白气凝胶力学性能的影响[J]. 纺织学报, 2020, 41(4): 9-14.
- [16] 杨海伟. 丝素蛋白基气凝胶的制备与性能研究[D]. 安徽工程大学, 2020.
- [17] Liu X, Hou G, Zhao J, et al. Self-interlocked down biomass-based carbon fiber aerogel for highly efficient and stable solar steam generation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142826.
- [18] Shen S, Yang X, Xu X. Mechanical properties of keratin composite films using poultry feathers as reinforcement fibers[J]. Fibers and Polymers, 2021, 22(5): 1434-1440.
- [19] Tian L, Gu H, Zhang Q, et al. Multifunctional hierarchical metamaterial for thermal insulation and electromagnetic interference shielding at elevated temperatures[J]. ACS Nano, 2023, 17(13): 12673-12683.
- [20] He M, Zhao B, Yue X, et al. Infrared radiative modulating textiles for personal thermal management: principle, design and application[J]. Nano Energy, 2023, 116: 108821.
- [21] Okafor P-E, Tang G. Study of effective thermal conductivity of a novel SiO₂ aerogel composite for high-temperature thermal insulation[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 212: 124242.
- [22] Xu H, Liu C, Guo W, et al. Sodium alginate/ Al₂O₃ fiber nanocomposite aerogel with thermal insulation and flame retardancy properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 489: 151223.
- [23] Zhao Y, Qi H, Dong X, et al. Customizable resilient multifunctional graphene aerogels via blend-spinning assisted freeze casting[J]. ACS Nano, 2023, 17(16): 15615-15628.
- [24] Feng C P, Yang L Y, Yang J, et al. Recent advances in polymer-based thermal interface materials for thermal management: A mini-review[J]. Composites Communications, 2020, 22: 100528.
- [25] 郑强, 卢文达, 叶静, 等. 生物质气凝胶隔热复合材料的研究进展[J/OL]. 精细化工, 2024: 1-19.
- [26] Bao Y, Lyu J, Liu Z, et al. Bending stiffness-directed fabricating of kevlar aerogel-confined organic phase-change fibers[J]. ACS Nano, 2021, 15(9): 15180-15190.
- [27] Zhou J, Hsieh Y-L. Nanocellulose aerogel-based porous coaxial fibers for thermal insulation[J]. Nano Energy, 2020, 68: 104305.
- [28] Zhang Q, Xue T, Tian J, et al. Polyimide/boron nitride composite aerogel fiber-based phase-changeable textile for intelligent personal thermoregulation[J]. Composites Science and Technology, 2022, 226: 109541.
- [29] Wu Y, Wang X, Yao L, et al. Thermal insulation mechanism, preparation, and modification of nanocellulose aerogels: a review: 15[J]. Molecules, 2023, 28(15): 5836.
- [30] Sun Y, Chu Y, Wu W, et al. Nanocellulose-based lightweight porous materials: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117489.
- [31] Zeng B, Wang X, Byrne N. Development of cellulose based aerogel utilizing waste denim-a morphology study[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 205: 1-7.
- [32] Wang C, Zhu P, Huang Z, et al. Carboxymethylcellulose sodium-derived carbon aerogels

- for solar-driven water purification[J]. *Chemosphere*, 2024, 358: 142109.
- [33] 邹祺名, 吴振, 崔宁, 等. 壳聚糖基抗菌纤维的制备及应用研究[J]. *化学学报*, 24120373.
- [34] Dou X, Fan N, Yang J, et al. Research progress on chitosan and its derivatives in the fields of corrosion inhibition and antimicrobial activity[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(21): 30353-30369.
- [35] Wei S, Ching Y C, Chuah C H. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 231: 115744.
- [36] García A V, Álvarez-Pérez O B, Rojas R, et al. Impact of olive extract addition on corn starch-based active edible films properties for food packaging applications[J]. *Foods*, 2020, 9(9): 1339.
- [37] Zheng Q, Tian Y, Ye F, et al. Fabrication and application of starch-based aerogel: technical strategies[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 99: 608–620.
- [38] Guerrero P, Garrido T, Garcia-Orue I, et al. Characterization of bio-inspired electro-conductive soy protein films[J]. *Polymers*, 2021, 13(3): 416.
- [39] Leite A C, Pereira R N, Rodrigues R M. Protein aerogels as food-grade delivery systems-a comprehensive review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 163: 111138.
- [40] Wei G, Zhang J, Usuelli M, et al. Biomass vs inorganic and plastic-based aerogels: structural design, functional tailoring, resource-efficient applications and sustainability analysis[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 125: 100915.
- [41] Wu Z, Feng X, Qu Y, et al. Silane modified MXene/polybenzazole nanocomposite aerogels with exceptional surface hydrophobicity, flame retardance and thermal insulation[J]. *Composites Communications*, 2023, 37: 101402.
- [42] Sen S, Singh A, Bera C, et al. Recent developments in biomass derived cellulose aerogel materials for thermal insulation application: a review[J]. *Cellulose*, 2022, 29(9): 4805-4833.
- [43] Xu Y, Yan C, Du C, et al. High-strength, thermal-insulating, fire-safe bio-based organic lightweight aerogel based on 3D network construction of natural tubular fibers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 261: 110809.
- [44] 李雨彤. 生物质基碳气凝胶复合材料对镉污染土壤的修复研究[D]. 西安建筑科技大学, 2024.
- [45] 杨迪. 生物质纤维材料的制备及在电磁污染和水污染中的应用研究[D]. 广西大学, 2024.
- [46] Li L, Yang Q, Shi Y, et al. Polypyrrole-modified natural eggplant aerogel with high shape recovery for simultaneous efficient clean water generation and heavy metal ion adsorption from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125669.
- [47] 高志浩, 宁新, 明津法. 生物质基碳气凝胶及其在储能器件中应用研究进展[J]. *纺织学报*, 2024, 45(6): 210-218.
- [48] Ma Z, Wang W, Bai Q, et al. Three-dimensional nitrogen-doping hierarchically porous carbon derived from polyacrylamide-lignocellulose aerogel for high energy density

- supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 631: 236304.
- [49] Zhang X, Wei P, Yang Z, et al. Current progress and outlook of nano-based hydrogel dressings for wound healing[J]. *Pharmaceutics*, 2023, 15(1): 68.
- [50] Deng Z, Liu H, Chen G, et al. Coaxial nanofibrous aerogel featuring porous network-structured channels for ovarian cancer treatment by sustained release of chitosan oligosaccharide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 276: 133824.
- [51] 宗泽. 生物质碳基复合材料的制备及电磁屏蔽性能研究[D]. 西安理工大学, 2022.
- [52] Wang M, Zhang S, Zhou Z, et al. Facile heteroatom doping of biomass-derived carbon aerogels with hierarchically porous architecture and hybrid conductive network: towards high electromagnetic interference shielding effectiveness and high absorption coefficient[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109175.
- [53] Jiang Y, Shen Z, Liu Z, et al. Biomimetic biomass-based composite carbon aerogels with excellent mechanical performance for energy storage and pressure sensing in extreme environments[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 683: 786–798.
- [54] 李增荣, 王志平. 气凝胶复合材料在航天领域中的应用[J]. *上海航天*, 2021, 6(38): 139-145.
- [55] Apostolopoulou-Kalkavoura V, Munier P, Bergström L. Thermally insulating nanocellulose-based materials[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(28): 2001839.
- [56] 纪风, 张虎, 杨斌, 等. 气凝胶复合材料各向异性导热系数实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2024, 45(7): 2131-2137.
- [57] 赵越, 唐桂华, 陶文铨. 碳黑掺杂 SiO_2 气凝胶热辐射特性的蒙特卡罗计算[J]. *工程热物理学报*, 2015 (3): 591-595.
- [58] Maleki H, Montes S, Hayati-Roodbari N, et al. Compressible, thermally insulating, and fire retardant aerogels through self-assembling silk fibroin biopolymers inside a silica structure-an approach towards 3d printing of aerogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22718-22730.
- [59] Maleki H, Fischer T, Bohr C, et al. Hierarchically organized biomimetic architected silk fibroin-ceramic-based anisotropic hybrid aerogels for thermal energy management[J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22(4): 1739-1751.
- [60] Du Y, Jiang P, Yang X, et al. Hydrophobic silk fibroin-agarose composite aerogel fibers with elasticity for thermal insulation applications[J]. *GELS*, 2024, 10(4): 266.
- [61] Yang H, Wang Z, Liu Z, et al. Continuous, strong, porous silk fibroin-based aerogel fibers toward textile thermal insulation[J]. *Polymers*, 2019, 11(11): 1899.
- [62] Xu W, Ren C, Wang Z, et al. Fabrication of graphene oxide/silk protein core-sheath aerogel fibers for thermal management[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(10): 7081-7090.
- [63] Zheng Z, Zhang N, Zhao X. Simulation of heat transfer through woven fabrics based on the fabric geometry model[J]. *Thermal Science*, 2018, 22(6 Part B): 2815-2825.
- [64] Wu X, Yu P, Sun X, et al. Modeling the thermal performance of anisotropic heat conduction

- hr/>
- fabric with different structural parameters[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2023, 20(1): 2181263.
- [65] Barauskas R, Sankauskaite A, Abraitiene A. Investigation of the thermal properties of spacer fabrics with bio-ceramic additives using the finite element model and experiment[J]. *Textile Research Journal*, 2018, 88(3): 293-311.
- [66] Zhang M, Shang J, Guo S, et al. Numerical investigation of effective thermal conductivity of strut-based cellular structures designed by spatial voronoi tessellation: 1[J]. *Materials*, 2021, 14(1): 138.
- [67] Khaleel M, Soykan U, Çetin S. Influences of turkey feather fiber loading on significant characteristics of rigid polyurethane foam: thermal degradation, heat insulation, acoustic performance, air permeability and cellular structure[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 308: 125014.
- [68] Shao Y, Fan Z, Zhong M, et al. Polypyrrole/bacterial cellulose nanofiber composites for hexavalent chromium removal[J]. *Cellulose*, 2021, 28(4): 2229–2240.
- [69] Muller D, Rambo C R, Porto Luismar M, et al. Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1): 655-662.
- [70] Kelly F M, Johnston J H, Borrmann T, et al. Functionalised hybrid materials of conducting polymers with individual fibres of cellulose[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 2007(35): 5571-5577.
- [71] Ma Z, Xue T, Wali Q, et al. Direct ink writing of polyimide/bacterial cellulose composite aerogel for thermal insulation[J]. *Composites Communications*, 2023, 39: 101528.
- [72] Zhang M, Jiang S, Han F, et al. Anisotropic cellulose nanofiber/chitosan aerogel with thermal management and oil absorption properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 264: 118033.
- [73] Zhu J, Li X, Li D, et al. Thermal insulation and flame retardancy of the hydroxyapatite nanorods/sodium alginate composite aerogel with a double-crosslinked structure: 40[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(40): 45822-45831.
- [74] Li H, Zhao F, Peng T, et al. Robust, lightweight gelatin composite aerogel with outstanding thermal insulation[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(31): 14835-14847.
- [75] Gu J, Ji C, Fu R, et al. Robust SiO₂–Al₂O₃/agarose composite aerogel beads with outstanding thermal insulation based on coal gangue[J]. *Gels*, 2022, 8(3): 165.
- [76] Peng Q, Lu Y, Li Z, et al. Biomimetic, hierarchical-ordered cellulose nanoclaw hybrid aerogel with high strength and thermal insulation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 297: 119990.
- [77] Jalaly M, Hosseini R, Bakhshi A, et al. Self-assembly synthesis of 3D graphene/nano-Fe₃O₄ hybrid aerogels with improved mechanical and thermal properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 902: 163718.
- [78] Yan M, Fu Y, Pan Y, et al. Highly elastic and fatigue resistant wood/silica composite aerogel operated at extremely low temperature[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 230: 109496.

- [79] Yang J, Kit-Ying C, Harun V, et al. Superinsulating BNNS/PVA composite aerogels with high solar reflectance for energy-efficient buildings[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 54, 14(1).
- [80] Cao M, Li S, Cheng J, et al. Fully bio-based, low fire-hazard and superelastic aerogel without hazardous cross-linkers for excellent thermal insulation and oil clean-up absorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123977.
- [81] Ma Y, Li Y, Zhao X, et al. Lightweight and multifunctional super-hydrophobic aramid nanofiber/multiwalled carbon nanotubes/Fe₃O₄ aerogel for microwave absorption, thermal insulation and pollutants adsorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 919: 165792.
- [82] Wang Y, Qu Z, Wang W, et al. Multidimensional nanomaterials synergistic polyimide nanofiber/MXene/NiFe₂O₄ hybrid aerogel for high-performance microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144435.
- [83] Tan X, Wang S, You Z, et al. High performance porous triboelectric nanogenerator based on silk fibroin@ MXene composite aerogel and PDMS sponge[J]. *ACS Materials Letters*, 2023, 5(7): 1929-1937.
- [84] Xue T, Zhu C, Feng X, et al. Polyimide aerogel fibers with controllable porous microstructure for super-thermal insulation under extreme environments[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(5): 1118-1128.
- [85] Groult S, Budtova T. Thermal conductivity/structure correlations in thermal super-insulating pectin aerogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 196: 73-81.
- [86] Hayase G, Kugimiya K, Ogawa M, et al. The thermal conductivity of polymethylsilsesquioxane aerogels and xerogels with varied pore sizes for practical application as thermal superinsulators[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(18): 6525-6531.
- [87] Wang Z, Yang H, Li Y, et al. Robust silk fibroin/graphene oxide aerogel fiber for radiative heating textiles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15726-15736.
- [88] 李佳. 双网络结构二氧化硅-有机复合气凝胶纤维制备及性能研究[D]. 东华大学, 2024.
- [89] 李猛猛. 聚酰亚胺气凝胶纤维的制备及其性能[D]. 东华大学, 2023.
- [90] Li M, Chen X, Li X, et al. Controllable strong and ultralight aramid nanofiber-based aerogel fibers for thermal insulation applications[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(5): 1267-1277.
- [91] Li M, Wu Z, Chen X, et al. Continuous and strong polyimide aerogel fibers enhanced by para-aramid nanofibers prepared via a “reaction spinning” for thermal insulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150255.
- [92] Kee C M, Idris A. Permeability performance of different molecular weight cellulose acetate hemodialysis membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 75(2): 102-113.
- [93] Teixeira S C, Silva R R A, De Oliveira T V, et al. Glycerol and triethyl citrate plasticizer effects on molecular, thermal, mechanical, and barrier properties of cellulose acetate

- hr/>
- films[J]. *Food Bioscience*, 2021, 42: 101202.
- [94] Bouftou A, Aghmih K, Lakhdar F, et al. Enhancing cellulose acetate film with green plasticizers for improved performance, biodegradability, and migration study into a food simulant[J]. *Measurement: Food*, 2024, 15: 100180.
- [95] Yuan Z, Dai W, Li X, et al. Improvement of the functional properties of cellulose acetate film by incorporating with glycerol and n-propanol[J]. *Cellulose*, 2022, 29(14): 7823-7836.
- [96] Zhou H, Tong H, Lu J, et al. Preparation of bio-based cellulose acetate/chitosan composite film with oxygen and water resistant properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118381.
- [97] Liu L, Gong D, Bratasz L, et al. Degradation markers and plasticizer loss of cellulose acetate films during ageing[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 168: 108952.
- [98] Chen Y, Yu H, Li Y. Highly efficient and superfast cellulose dissolution by green chloride salts and its dissolution mechanism[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(50): 18446-18454.
- [99] Lao T L B, Cordura S L A, Diaz L J L, et al. Influence of plasma treatment on the dissolution of cellulose in lithium chloride–dimethylacetamide[J]. *Cellulose*, 2020, 27(17): 9801-9811.
- [100] Liu Y, Zhang Y, Xiong X, et al. Strategies for preparing continuous ultraflexible and ultrastrong poly(vinyl alcohol) aerogel fibers with excellent thermal insulation[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(11): 2100399.
- [101] Song Q, Liu L, Zhang T, et al. Polyurea–cellulose composite aerogel fibers with superior strength, hydrophobicity, and thermal insulation via a secondary molding strategy[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(8): 4651-4660.
- [102] Liu T, Liu T, Huang H, et al. Metal-organic framework incorporated polybenzimidazole aerogel fibers with dual protections for thermal hazards and chemical warfare agents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154590.
- [103] Xue T, Yu Y, Fu Z, et al. Double-network polyimide/silica aerogel fiber for thermal insulation under extremely hot and humid environment[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 242: 110196.
- [104] Li Y, Cui W, Wang X, et al. Topological polymer networks-enabled mechanically strong polyamide-imide aerogel fibers for thermal insulation in harsh environments[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(30): 39993-40003.
- [105] Li X, Dong G, Liu Z, et al. Polyimide aerogel fibers with superior flame resistance, strength, hydrophobicity, and flexibility made via a universal sol–gel confined transition strategy[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 4759-4768.
- [106] Zhao J, Li W, Shi Y, et al. Biomimetic heat-localized and solar absorption-enhanced hollow structural nanofibrous membrane for clean water production from saline water and dye wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 678: 1112-1124.
- [107] Lou F, Dong S, Ma Y, et al. Thermal conductivity test and model modification of SiO₂ aerogel composites based on heat flow meter method[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 254: 123877.

攻读硕士学位期间取得的科研成果

发表的论文

1. **Yiling Shi**, Yi Miao, Lele Li, Wei Li, Xianhong Zheng, Jianghui Zhao*, Zhi Liu*. Efficient thermal insulation through all-biomass silk fibroin composite aerogel 3D-reinforced by natural down-fiber[J]. Materials Today Physics, 2024, 40: 101323.
2. **Yiling Shi**, Lele Li, Jianghui Zhao*, Xianhong Zheng, Zihao Feng, Jianying Huang, Zhi Liu*, and Yuekun Lai*. All-biomass tough aerogel fiber for super thermal insulating textile[J]. Energy & Environmental Materials, 2025, (Accept) .
3. Lele Li, Qinqin Yang, **Yiling Shi**, Lei Zhou, Wei Li, Jianghui Zhao*, Zhi Liu*. Polypyrrole-modified natural eggplant aerogel with high shape recovery for simultaneous efficient clean water generation and heavy metal ion adsorption from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 331: 125669.
4. Zhi Liu, Yi Miao, **Yiling Shi**, Qinqin Yang, Jianghui Zhao*, Quan Feng. Natural down fiber-reinforced and polypyrrole-modified silk fibroin composite aerogel for efficient solar steam generation toward seawater desalination and wastewater treatment[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 257: 128678.

获得的荣誉奖项

1. 2024 年第五届全国大学生绿色染整科技创新大赛三等奖.

致谢

时光荏苒，三载寒窗，转瞬间便留下无数珍贵的印记。岁月如歌，我在安徽工程大学纺织服装学院材料与化工专业的求学之路上，得以与智者为伴、与挚友同行。此刻，心中涌动的感激之情，犹如春水初融，涓涓细流，愿借此篇文字，献给那些在我学术旅途中点亮希望之灯的人们。

首先，万分感激我的导师——刘志教授。刘老师不仅以渊博的学识引领我步入科研的殿堂，更以严谨的治学态度、敏锐的科研思维和宽广的学术视野，潜移默化地影响着我。在课题研究的过程中，刘老师悉心指导，从实验设计到论文撰写，每一个环节都倾注了大量的心血。每一次讨论，您都能精准地指出问题所在，并给予我极具价值的建议，使我在科研的道路上不断精进。您的谆谆教诲不仅帮助我掌握了专业知识，更教会了我如何做一个求真务实、严谨治学的科研工作者。同时深深感谢赵江惠老师的关心与帮助。赵老师在学术上给予我诸多指导，在求学的过程中，难免会遇到困惑和低谷，每当我感到迷茫时，赵老师总是给予我鼓励和支持，让我能够以更加坚定的信念走下去。

感谢实验室的师兄和师妹们：高冰、黄孝海、侯广开、缪祎、李乐乐、杨钦钦、李皖龙、胡小蝶。在科研的道路上，我们并肩同行，彼此讨论、互相帮助，共同解决实验中的难题。那些深夜仍然亮着灯的实验室，那些为了一组数据反复验证的时光，都成为了我人生中最珍贵的回忆。正是你们的陪伴，让这段科研生涯不再孤单，而是充满了温情和力量。

家人的默默支持更是我不断前行的强大后盾。在每一次困顿与失意之时，是家人的理解和无条件的包容，让我得以重拾信心，勇敢追逐梦想。家中那温暖的灯火，总在我最疲惫时给予我力量，使我坚信：无论前路多么曲折，心中的明灯永不熄灭。能遇知己，实属幸事。感谢我那不是家人胜似家人的李曼、朱红芹，在我意气风发时共欢笑，在我低谷迷茫时给予支持与鼓励。你们的存在，让生活的琐碎变得温暖，让前行的路途多了一份坚定。无论岁月如何更迭，这份珍贵的情谊都将如晨星般闪耀。

感谢那些一起经常聚餐的朋友：李开准、唐金好、魏志强、陶伟晗。陪我在繁忙的学业中偷得片刻清闲，无论是深夜的烧烤还是偶尔的美食探索，都因你们的陪伴而变得格外美好。愿往后的日子里，我们仍能把酒言欢，共享烟火人间的温情。

最后，衷心感谢安徽工程大学这个充满生机与希望的学术殿堂，以及所有曾给予我帮助与启迪的人。正是在这片充满智慧与激情的土地上，我得以汲取知识的甘泉，铸就今日的成就。未来的道路仍漫长，但我将铭记恩师的谆谆教诲、师母的深情关怀以及每一个在我生命中闪光的瞬间，继续以坚定的步伐追寻理想。