

聚酰亚胺气凝胶材料的制备及其应用

刘 婷^{1,2)}, 刘 源^{1)✉}, 王晓栋²⁾, 沈 军²⁾, 张 泽²⁾, 习 爽²⁾, 刘 群¹⁾

1) 上海理工大学理学院, 上海 200093 2) 同济大学物理科学与工程学院上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092

✉通信作者, E-mail: 08conyliu@tongji.edu.cn

摘 要 聚酰亚胺(polyimide, PI)由于具有较好的力学性能、优异的耐化学性、良好的介电性能和高温稳定性,被认为是一种应用前景广泛的高温工程聚合物。聚酰亚胺的各类制品如薄膜、涂料、胶黏剂、光电材料、先进复合材料、微电子器件、分离膜以及光刻胶等已经被广泛应用于电子信息、防火防弹、航空航天、气液分离以及光电液晶等领域。聚酰亚胺气凝胶(PIA)是由聚合物分子链构成的相互交联的三维多孔材料,结合了聚酰亚胺和气凝胶的优异性能,使其不但具有聚酰亚胺的优异特性,而且具有气凝胶的轻质超低密度、高比表面积、低导热系数以及低介电常数等突出特点,因此聚酰亚胺气凝胶材料迅速发展成为性能优异的有机气凝胶之一,并且在航空航天、电子通讯、隔热阻燃、隔音吸声以及吸附清洁等领域展示出广阔的应用前景。鉴于该材料的这些特质,本文对聚酰亚胺气凝胶的制备方法、影响因素(溶剂效应、单体结构和固含量)以及应用进行了论述,并对聚酰亚胺气凝胶材料的未来发展进行了展望。

关键词 聚酰亚胺;气凝胶;制备方法;影响因素;应用

分类号 TG142.71

Preparation and application of polyimide aerogel materials

LIU Ting^{1,2)}, LIU Yuan^{1)✉}, WANG Xiao-dong²⁾, SHEN Jun²⁾, ZHANG Ze²⁾, XI Shuang²⁾, LIU Qun¹⁾

1) School of Science, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China

2) Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

✉ Corresponding author, E-mail: 08conyliu@tongji.edu.cn

ABSTRACT Polyimide (PI) is a polymer with the imide ring on the major chain. Due to the stable structure of the rigid aromatic ring and conjugation effect of the aromatic heterocyclic ring of the imide ring, its bond energy of the main chain and intermolecular interaction are strengthened. Therefore, it has good mechanical properties, excellent chemical resistance, good dielectric properties and high temperature stability, with applicability as a high temperature engineering polymer with broad application potential. PI products, such as films, coatings, adhesives, photoelectric materials, advanced composite materials, microelectronic devices, separation films and photoresist, have been widely used in electronic information, fire and bulletproofing, aerospace, gas-liquid separation, photoelectric liquid crystals and other fields. Polyimide aerogels (PIA) are cross-linked, three dimensional porous materials made up of polymer molecular chains, combining the excellent properties of PI and aerogels, such as lightweight, low density, high specific surface area, low coefficient of thermal conductivity and a low dielectric constant. Therefore, PIA are being rapidly investigated as an excellent organic aerogel for broad application in aerospace, electronic communications, heat insulations, flame retardants, sound absorption, adsorption cleaning and other fields. Since National Aeronautics and Space Administration (NASA) and other scientific research institutions have developed flexible PIA materials and successfully used them in military and civilian applications, sophisticated weapons, Mars exploration and other application fields, their application research and development has been expanded. Given the characteristics of the

收稿日期: 2019-08-12

基金项目: 国家重点研发计划“纳米科技”重点专项资助项目(2017YFA0204600); 国家自然科学基金面上资助项目(11874288)

PIA materials and the need to improve the preparation process and properties, the preparation method, influencing factors (solvent effect, monomer structure and solid content), application and future development are discussed in this paper.

KEY WORDS polyimide (PI); aerogel; preparation; influencing factors; application

自 1931 年 Kistler^[1] 首次制备出气凝胶开始, 该材料便凭借其优良的性能得到了广泛的研究与发展. 气凝胶^[2-3] 是一种由纳米颗粒或聚合物分子链构成网络结构的三维纳米多孔材料^[4], 主要制备方法采用溶胶-凝胶^[5-6] 技术. 气凝胶在湿凝胶状态下形成纳米多孔结构, 经采用适当的干燥方法转变为干固相. 湿凝胶在干燥过程中由于受到毛细压力、渗透压力、分离压力、湿度应力等力的作用, 凝胶的体积会发生收缩, 骨架也会发生破坏. 为了减小破坏骨架的作用力并增强凝胶网络的机械抵抗性, 湿凝胶一般采用减小液相表面张力, 增大凝胶孔径, 增强凝胶机械强度等方法来避免凝胶结构的收缩与破坏. 常用的干燥方法为超临界干燥法^[7], 该法利用超临界态使气液界面消失来避免液体的表面张力. 由于气凝胶是一种具有超高孔隙率的三维多孔材料, 所以具有低折射率、低热导率、低介电常数、低声阻抗、高比表面积、超低密度等特性, 在保温隔热、吸附催化、储能载药、抗震减压、隔声吸音、离子捕获、航空航天等方面均具有广阔的应用前景^[8-9].

气凝胶主要由无机气凝胶^[10-11] 和有机气凝胶^[12] 两大类组成. 无机气凝胶材料包括金属单质气凝胶^[13] (Au、Ti 等)、金属氧化物气凝胶^[14] (SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等) 和硫族化合物气凝胶^[15] (CdS 、 PbS 等). 第一块无机气凝胶是 Kistler 制备出的二氧化硅 (SiO_2) 气凝胶. 二氧化硅 (SiO_2) 气凝胶^[16] 是一种隔热防热性能非常优异的轻质透明材料, 具有极低的导热系数, 通常能达到 $0.015 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 量级; 较高的比表面积, 一般大于 $1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 较低的密度, 一般小于 $0.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 透明度与玻璃类似等. 二氧化硅 (SiO_2) 气凝胶的这些优异性能^[17], 使其在切伦科夫计数器辐射源、火星探路者 (PATHFINDER MARS) 任务中 Sojourner Mars Rover 的隔热、Wild-2 彗星样品“星尘”的收集以及驻极体材料等多方面都具有不可替代的用途. 尽管二氧化硅 (SiO_2) 气凝胶的研究最为广泛, 但由于其固有的脆性、力学性能较差、易潮解等特点, 使其在日常生活中的潜在应用受到了较大的限制. 与二氧化硅 (SiO_2) 气凝胶等具有相似特性的无机气凝胶相比, 有机聚合物气凝胶具有良好的力学性能

和环境稳定性. 然而, 有机聚合物气凝胶的发展停滞了近 60 年. 直到 1989 年 Pekala^[18] 报道了酚醛树脂型湿凝胶和气凝胶的合成, 通过间苯二酚 (resorcinol) 和甲醛 (formaldehyde) 的缩合来制备酚醛树脂气凝胶^[19], 才使得有机聚合物气凝胶开始发展. 自 20 世纪 80 年代首次制备出聚合物气凝胶以来, 有机聚合物气凝胶得以广泛发展, 主要有人工合成聚合物气凝胶和天然聚合物气凝胶, 其中人工合成聚合物气凝胶包括聚氨酯^[20]、聚脲^[21]、聚苯乙烯^[22] 等, 天然聚合物气凝胶主要有纤维素^[23]、蚕丝蛋白^[24] 等气凝胶. 这些有机气凝胶与密度相近的二氧化硅 (SiO_2) 气凝胶相比具有导热系数较低, 抗压模量较高 ($1 \sim 100 \text{ MPa}$) 等特点, 缺点是热稳定性较差, 热分解温度一般在 $100 \sim 270 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[25]. 聚酰亚胺气凝胶 (PIA) 材料和以传统的 SiO_2 气凝胶为代表的机械性能差的无机气凝胶及热稳定性低的有机气凝胶相比, 具有机械性能高、热稳定性好、导热系数极低等特点, 从而拓展了气凝胶的应用范围, 特别是在航空航天领域, 例如美国国家航空航天局等科研机构研制出柔性聚酰亚胺气凝胶并成功应用于航空航天、尖端武器、火星探测等领域, 都极大推动了聚酰亚胺气凝胶材料的应用研究, 使聚酰亚胺气凝胶材料得到广泛的关注和发展^[26-27].

聚酰亚胺 (polyimide, PI)^[28] 是指主链上含有酰亚胺环 ($-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$) 的一类聚合物, 由于酰亚胺环具有刚性的芳香环稳定结构以及其芳杂环结构的共轭效应使主链键能和分子间作用力增强, 因此聚酰亚胺具有良好的力学性能和热稳定性. 一方面, 特殊的结构使聚酰亚胺拉伸、弯曲、压缩强度较高, 抗蠕变性和尺寸稳定性较突出; 另一方面, 由于主链键能大且不易断裂分解而具有低膨胀系数, 能够耐高(低)温. 此外聚酰亚胺也具有较好的介电性能以及较好的耐化学性. 因此聚酰亚胺特种工程塑料材料已经广泛应用于航空航天、微电子、纳米液晶等领域^[29]. 近年来, 由于聚酰亚胺优异的性能, 不论是作为结构材料还是功能性材料, 都具有巨大的应用前景, 因此聚酰亚胺的研究、开发及利用都愈加广泛. 而聚酰亚胺气凝胶结合了聚酰亚胺和气凝胶两者的优势, 兼具气凝

胶的高比表面积、高孔隙率与低热导率等特性以及聚酰亚胺的高机械强度、高热稳定性等特点,使聚酰亚胺气凝胶成为一种综合性能优异的三维多孔材料。鉴于航空航天领域对轻质、低密度、高强隔热与低导热材料的特殊需求,设计合成高性能的聚酰亚胺气凝胶材料则具有重要的科学价值和广泛的应用前景^[30]。本文主要对聚酰亚胺气凝胶材料的制备方法、影响因素以及应用进行了论述,并且对聚酰亚胺气凝胶材料的未来发展进行了展望。

1 聚酰亚胺气凝胶的制备方法

聚酰亚胺气凝胶的制备通常分为两步:第一步,经溶胶-凝胶过程制得凝胶;第二步,采用合适的干燥方法获得气凝胶。气凝胶的制备过程中常用的干燥方法主要有CO₂超临界干燥法、酒精超临界干燥法、常压干燥法以及冷冻干燥法,聚酰亚胺气凝胶的制备中常用的干燥方法为CO₂超临界干燥法。本文主要阐述第一步溶胶-凝胶过程的方法机制。

1.1 以酸酐和二胺为原料的杜邦两步合成法

传统上,聚酰亚胺的合成主要采用杜邦两步法^[31]。1960年美国杜邦公司首次成功开发出聚酰亚胺,并于1965年成功将二苯醚型聚酰亚胺(Kapton聚酰亚胺)商品化,聚酰亚胺发展至今仍然是一种在高耐热性塑料中保持领先地位的优良材料。芳香型聚酰亚胺是采用芳香二酐(芳香族四羧酸)和二胺为原料,通过缩聚反应得到缩聚型聚酰亚胺,或者由双马酰亚胺经过加聚反应得到的加聚型聚酰亚胺,其中缩聚型聚酰亚胺是应用最为广泛也是最广为人知的一种。本文所涉及的聚酰亚胺均为缩聚型。

杜邦两步法的第一步为速控步骤,主要是芳香族二胺与芳香族二酐的亲核取代反应。首先是亲核基团-NH₂在羰基碳上发生亲核加成,形成四面体中间体,然后再移去一个负离子,而总的结果仍然是取代。在这一步中,二胺分子中氨基上的氮原子含有孤对电子从而进攻正电性较大的羰基碳,形成一个具有轻微负电性的复合物,进而形成聚酰胺酸(PAA)。第二步是聚酰胺酸脱水成环反应,形成酰亚胺环。该反应主要类型为化学亚胺化反应和热亚胺化反应,前者的反应条件较温和,通常在25℃至100℃范围内,后者需经过高温处理,所以化学亚胺化的应用较常见。聚酰胺酸通过化学亚胺化反应脱水成环后得到聚酰亚胺湿凝

胶,然后经过一系列老化、替换、干燥处理后得到聚酰亚胺气凝胶。

Meador等^[32]在此法的基础上对聚酰亚胺气凝胶进行了官能化修饰,在溶液中以芳香族四羧酸二酐封端的聚酰胺酸与芳香三胺交联并经化学亚胺化制备。该法制备的聚酰亚胺气凝胶力学性能与柔韧性较好,在抗震减压等方面具有良好的应用前景。该法(见图1)以无水1-甲基-2-吡咯烷酮(N-methylpyrrolidinone, NMP)为溶剂,3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(biphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride, BPDA)为二酐,对氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline, ODA)为二胺作为前驱体,将二者以26:25的摩尔比混合溶解在1-甲基-2-吡咯烷酮中,得到聚酰胺酸后加入交联剂1,3,5-三氨基苯氧基苯(1,3,5-Triaminophenoxybenzene, TAB),待其均匀溶解后加入乙酸酐与吡啶,其中乙酸酐与3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐的摩尔比为8:1,乙酸酐与吡啶的摩尔比为1:1。将上述溶液混匀后匀速倒入圆柱形聚四氟乙烯模具中铸模,使其在常温下进行化学亚胺化并凝胶、老化获得聚酰亚胺湿凝胶。最后将其湿凝胶进行替换、CO₂超临界干燥获得气凝胶。

迄今为止,为了提高聚酰亚胺气凝胶材料的各种性能,各种交联剂都已经应用于聚酰亚胺气凝胶的合成。例如,八氨基苯基倍半硅氧烷(octa(aminophenyl)silsesquioxane, OAPS)^[33]作为交联剂时可以提高聚酰亚胺气凝胶的抗湿性以及柔韧性等;使用1,3,5-苯三甲酰氯(1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride, BTC)^[34]作为交联剂时可以获得介电性能较好的聚酰亚胺气凝胶;1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(1,3,5-tris(aminophenyl)benzene, TAPB)^[35]作为交联剂进行封端时可获得不同的孔结构;而1,3,5-三氨基苯氧基苯(1,3,5-Triaminophenoxybenzene, TAB)^[36]作为交联剂时聚酰亚胺气凝胶的保温隔热性能较好等等。此外,各种性能优异的复合型聚酰亚胺气凝胶也逐渐被研究开发和利用。例如,复合短切功能化碳纳米管(CNTs)^[37]的聚酰亚胺气凝胶其机械强度较高,多孔结构可以调控;复合纤维素纳米晶体(CNC)^[38]的聚酰亚胺气凝胶拉伸模量增大,相同温度热处理后收缩明显减小;石墨烯/蒙脱土(G/MMT)^[39]的聚酰亚胺气凝胶其阻燃性能显著增强;多壁碳纳米管(MWCNT)^[40]的聚酰亚胺气凝胶则具有良好的光催化活性。因此在采用传统杜邦两步法合成制备聚酰亚胺气凝胶的基础上,交联剂的使用以及复合物的添加都有效强

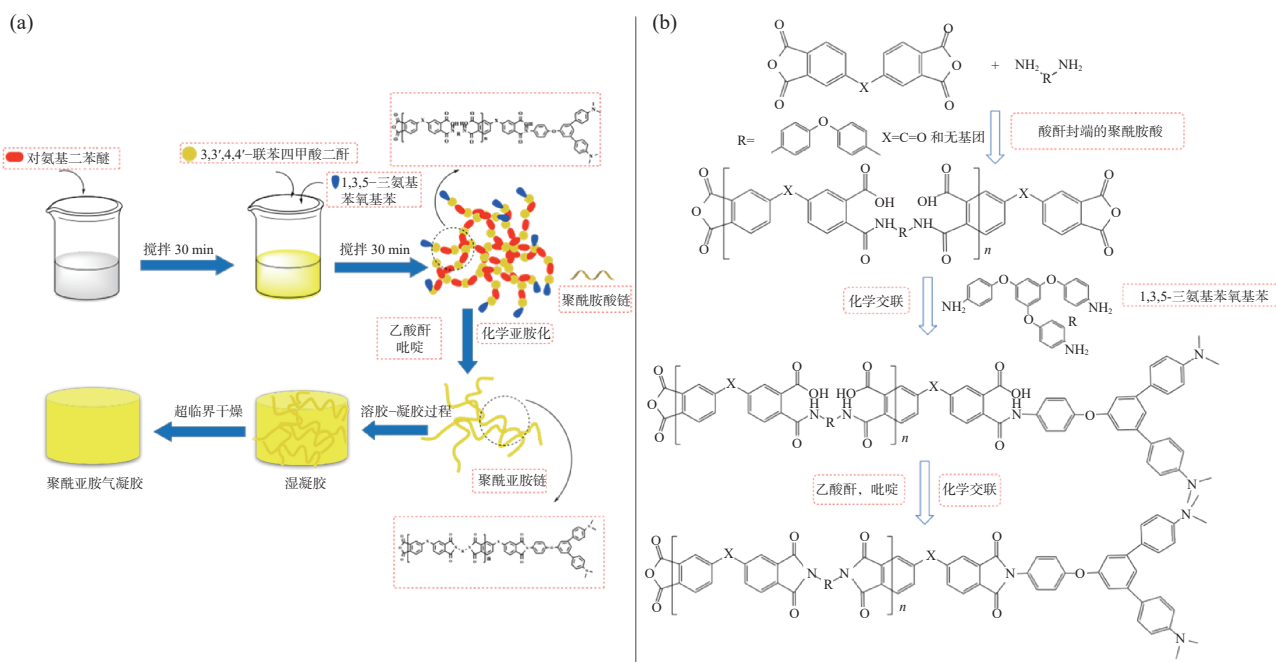


图 1 聚酰亚胺气凝胶的合成流程图(a)和化学反应(b)

Fig.1 Schematic diagram for the synthesis (a) and chemical reactions (b) of the PI aerogel

化了聚酰亚胺气凝胶的性能。

1.2 以酸酐与异氰酸酯为原料的一步合成法

以酸酐和异氰酸酯(isocyanate)为原料一步合成聚酰亚胺气凝胶^[41]是一种未被充分利用的方法,该法中应用的异氰酸酯结构与杜邦两步法中采用的二胺结构类似。两种方法获得的聚酰亚胺气凝胶的骨架结构一样,但是形貌存在一些差异。该法得到的气凝胶为纤维状,而杜邦两步法得到的气凝胶存在颗粒。二者形貌不同的主要原因是酸酐与异氰酸酯反应产生了刚性较大的七元环中间体。该法的反应机理如图 2 所示。与经典杜邦两步法相比,以酸酐和异氰酸酯为原料的一步合成法具有以下特点:

- (a) 合成步骤易操作,且无需催化剂与脱水剂,成本较低;
- (b) 副产物少,仅有 CO₂;

(c) 与相同密度的酸酐与二胺制备的聚酰亚胺-(芳香二胺)气凝胶相比,酸酐与异氰酸酯一步制备的聚酰亚胺-(异氰酸酯)气凝胶收缩较小,因此更容易获得低密度材料,但机械性能比相同密度的聚酰亚胺-(芳香二胺)气凝胶差,高温处理后聚酰亚胺-(异氰酸酯)气凝胶仍然具有较高的比表面积,其导电性比聚酰亚胺-(芳香二胺)气凝胶高约 70 倍;

(d) 杜邦两步法中在溶胶浓度增加时由于共聚物聚酰胺酸的溶解性对酰亚胺化程度具有一定的影响,因此,与杜邦两步法相比该法较易获得高密度的气凝胶。

2010 年, Chidambareswarapattar 等^[41]报道了该法,他们采用均苯四甲酸二酐(pyromellitic dianhydride, PMDA)与 4,4'-亚甲基联苯二异氰酸酯(4,4'-methylene diphenyl diisocyanate, MDI)

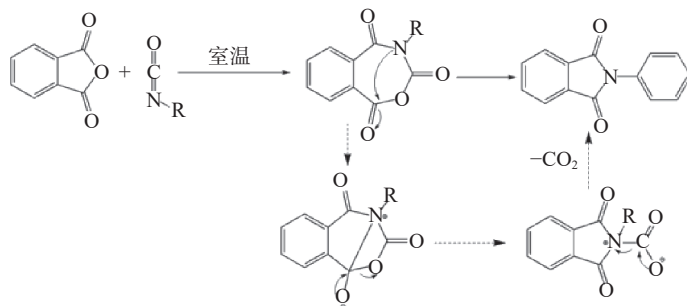


图 2 酸酐与异氰酸酯的反应机制

Fig.2 Reaction mechanism of anhydride and isocyanate

常温下在体积比为 75 : 25 的 1-甲基-2-吡咯烷酮与乙腈 (acetonitrile) 中合成了聚酰亚胺-(异氰酸酯)气凝胶(合成路线由图 3 所示)。实验得出由均苯四甲酸二酐与 4,4'-亚甲基联苯二异氰酸酯制备的聚酰亚胺气凝胶是纤维状, 并且可以通过碳化转化为同构碳气凝胶, 由于聚酰亚胺-(异氰酸酯)气凝胶的比表面积较大, 所以与间苯二酚-甲醛气凝胶和氧化铜互穿网络^[42]的研究相近的连接纳米氧化剂的反应逐渐开展。室温下一步法合成聚酰亚胺气凝胶, 不产生类似于聚酰胺酸的中间产物, 不仅操作简单、成本低廉, 而且为设计合成高性能的聚酰亚胺气凝胶提供了新的研究思路。

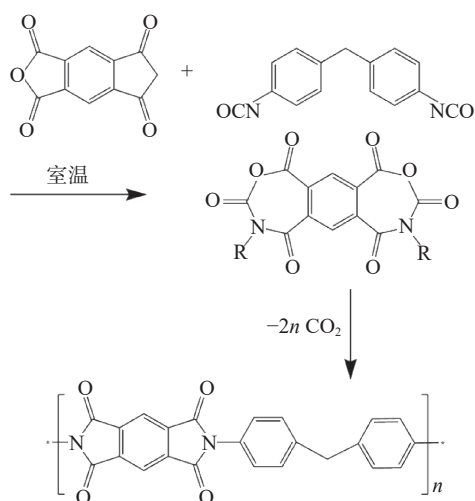


图 3 以酸酐和异氰酸酯为原料一步合成聚酰亚胺气凝胶的化学反应
Fig.3 Chemical reactions of PIA synthesized from anhydride and isocyanate in one step

1.3 开环聚合 (ring-opening metathesis polymerization, ROMP) 制备聚酰亚胺气凝胶

通过单体聚合反应 (polymerization of monomeric reactants, PMR) 路线^[43]合成热固型树脂, 涉及降冰片烯封端的酰亚胺低聚物的合成与聚合。这是由

美国国家航空航天局研究中心发展的一类单体聚合反应型聚酰亚胺树脂。单体聚合反应路线是一个严格的高温过程并且涉及降冰片烯封端的交联。开环聚合 (ROMP) 反应是环状单体开环后形成线形聚合物的反应, 主要单体有环醚、环缩醛、环酯、环酰胺、环硅氧烷等。开环聚合反应的单体和产物具有同一组成, 反应一般在温和的条件下进行, 副反应较少, 易于得到高分子量的聚合物。Leventis 等^[44]在单体聚合反应路线的基础上采用开环聚合合成了聚酰亚胺气凝胶。该法主要以降冰片烯封端的二胺 (bis-NAD) 和第二代 Grubbs 催化剂 (GC-II) (见图 4) 为原料在甲苯溶剂中合成了聚酰亚胺气凝胶。根据 Leventis 等的报道, 该法合成的聚酰亚胺气凝胶是一种密度范围较广、模量大、强度高、韧性好的介孔材料, 而且由于其热稳定性可控, 导热系数相对较低、声音传播速度较慢等特性, 在高保温隔音方面有着良好的应用前景。

2 制备聚酰亚胺气凝胶的影响因素

聚酰亚胺气凝胶在制备过程中会受到溶剂、单体、温度、催化剂浓度等典型反应条件的影响。为得到性能优异的聚酰亚胺气凝胶材料, 对反应条件的调控以及对最佳反应条件的选择尤为重要。

2.1 溶剂效应对聚酰亚胺气凝胶孔结构的影响

溶剂效应又称作溶剂化作用, 溶剂化的本质是静电作用, 主要指液相反应中, 溶剂的物理与化学性质对反应平衡与反应速度的影响。当溶质为中性分子时, 共价键的异裂导致正负电荷出现, 所以溶剂的极性增加, 能够降低过渡态的能量, 使反应的活化能降低, 大幅度增加反应速度。杜邦两步法中的两步反应通常都在极性非质子溶剂也就是极性电子对给体溶剂中进行, 主要是因为阴离子在这些溶剂中的溶剂化程度远低于质子溶剂, 从而导致亲核进攻的效率更高。Teo 和 Jana^[45]专门

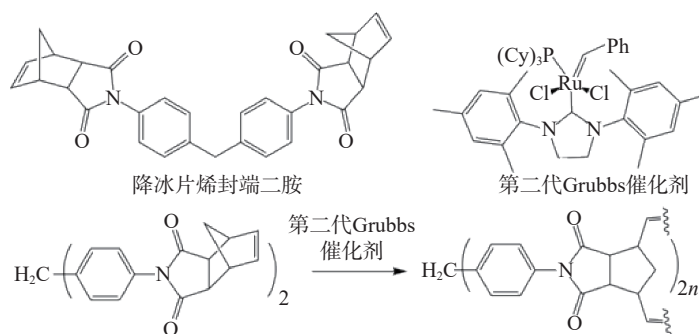


图 4 降冰片烯封端的二胺经由开环聚合的聚合过程

Fig.4 Polymerization of bis-NAD via ROMP

设计了实验对该效应进行了验证,发现在使用N,N-二甲基乙酰胺(N,N-Dimethylacetamide, DMAc)、1-甲基-2-吡咯烷酮等供电子溶剂时,可以延长凝胶化时间,使聚酰亚胺气凝胶的压缩模量显著降低,但是凝胶速度减慢也会致使聚合物链变粗,大孔组分增多并且比表面积减小.所以选用合适的极性电子对给体溶剂可以对聚酰亚胺气凝胶的孔结构进行调控.

2.2 单体结构对合成聚酰亚胺气凝胶的影响

研究发现,单体刚度对所得聚酰亚胺气凝胶的组织 and 性能有很大影响. Wu 等^[46]发现柔性单体对氨基二苯醚获得的聚酰亚胺气凝胶材料相比较于采用刚性单体对苯二胺(p-phenylenediamine, PPDA)获得的聚酰亚胺气凝胶材料具有收缩小(8%~15%)、密度低(0.124~0.172 g·cm⁻³)、压缩模量相对较小(28~34 MPa)、热导系数相对较低(接近0.03 W·m⁻¹·K⁻¹)等特点.在体系固含量一定时,由于单体刚度对聚酰亚胺气凝胶材料的应力应变具有直接影响,刚度越大获得的聚酰亚胺气凝胶材料的硬度也就越大,所以根据单体分子的刚性选择合适的单体设计合成特定性能的聚酰亚胺气凝胶材料具有较好的应用前景.通常可以根据以下方法判断单体的刚度:

(1)当单体分子链主链中含有C-O、C-N、Si-O键时,由于O、N的周围原子少,单键内旋转的位阻较小,因此柔性较好;

(2)当主链含有共轭双键时,由于共轭双键因 π 电子云重叠而不能内旋转,所以柔性差,显刚性,可自由旋转的单键较多则柔性较好;

(3)分子链越长,分子构象数目较多,柔性越好.

近年来,在对聚酰亚胺气凝胶材料的研究中发现,高温处理后聚酰亚胺气凝胶材料会发生明显的收缩,且发生收缩时的温度远远低于其玻璃化转变温度或热分解温度,这种情况严重限制了该材料的应用领域.因此,研究者们对热收缩现象的抑制开展了广泛的研究,并且发现阻止聚合物链在更高温度下重新排列可能会导致收缩的程度减少.迄今发现抑制链重排的两种可行性方法,一种是在聚合物的骨架中引入体积大的基团,另一种是在聚酰亚胺气凝胶原位聚合过程中添加纤维素纳米晶体(CNC)、碳纳米管(CNT)等刚性且高纵横比的填料,可在一定程度上减少收缩.引入体积大的基团涉及到单体的分子结构,因此可通过选取合适的单体分子来调控聚酰亚胺气凝胶的热收缩.当单体中分子支链上含有大体积的基团时,

一般由于其空间位阻效应会导致单键的自由旋转受到限制,通常会显示刚性.所以根据需求设计高性能的聚酰亚胺气凝胶,也可以通过选用不同刚度的单体来控制.2017年Viggiano等^[47]报道了聚合物骨架中大分子基团的存在对聚酰亚胺气凝胶性能的影响.他们在聚酰亚胺气凝胶的合成过程中引入了9,9'-二(4-氨基苯基)芴(9,9'-bis(4-aminophenyl)fluorene, BAPF)(见图5),该分子结构中含有刚性的含芴基卡多环结构,它的芳香稳定性优于单键或双键连接的基团.通过实验表征,对氨基二苯醚与9,9'-二(4-氨基苯基)芴经过混合制得的样品在高温下老化500 h后收缩了50%,压缩模量略有降低.但是其压缩模量与纯粹柔性对氨基二苯醚合成的聚酰亚胺气凝胶相比仍有些高.与此同时,该研究也充分表明在聚合过程中引入大分子基团的单体可以有效减小热收缩.这是由于含芴基卡多环具有芳香环状结构热稳定性好可以有效抑制热收缩.因此,在制备过程中,可选用热稳定性好的分子结构的芳香二胺,如含支链较少,具有卡多环,脂肪族取代基被氟原子完全取代等化合物来提高聚酰亚胺气凝胶材料的热稳定性.

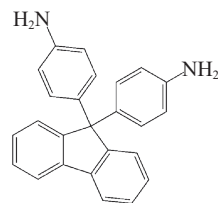


图5 9,9'-二(4-氨基苯基)芴的结构式

Fig.5 Constitutional formula of BAPF

2.3 固含量对聚酰亚胺气凝胶的影响

固含量表示特定条件下不挥发物质的百分含量,通常为聚合反应中单体的质量分数.在聚酰亚胺气凝胶材料的合成过程中,单体的固含量通常会通过影响聚合物浓度及重复单元数来影响聚酰亚胺气凝胶材料的某些物理性能,例如,孔隙率、密度以及收缩^[48]. Nguyen 等^[49]在研究3-异氰酸酯(tri-isocyanate, N3300A)作为交联剂制备聚酰亚胺气凝胶材料时,把聚合物浓度以及重复单元数对上述物理性能的影响做了表征.他们在采用不同的二胺2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯,对氨基二苯醚,与酸酐3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐为单体制备聚酰亚胺气凝胶材料时发现收缩和密度随着聚合物浓度以及重复单元数的增加而增加,孔隙率与之相反.因此,为获得力学性能较佳的聚酰亚胺气凝

胶材料, 可通过选择合理的单体固含量对聚合物浓度以及重复单元数进行调控。

3 聚酰亚胺气凝胶材料的应用

聚酰亚胺气凝胶材料由于其特殊的芳杂环结构以及超高的孔隙率使其具有低导热系数、低介电常数、低声阻抗以及环境耐久性等独特的性能, 这些特殊的性能让聚酰亚胺气凝胶材料在热学、电学、力学、声学等领域均具有绝佳的应用前景。

3.1 航空航天应用

2015年7月美国的Blueshift国际材料公司宣布了聚酰亚胺气凝胶材料在世界上首先上市, 第一代产品被称为AeroZero(TM)。该产品的聚酰亚胺聚合物结构避免了粉尘的产生, 是一种清洁安全的综合性能材料。美国国家航空航天局研究中心为了实现载人火星登陆计划在开发重载荷运输技术时, 将聚酰亚胺气凝胶材料应用于超音速充气式气动减速器(HIAD)的研究, 为研究航天器制动的有效载荷和体积效益提供了一条解决方案。并且由于聚酰亚胺气凝胶材料的耐久性, 使其在推进剂箱、探测车超轻多功能材料以及太空居所等领域也具有广泛的应用前景。

3.2 电子通讯应用

聚酰亚胺气凝胶材料具有介电常数较低和低介电损耗^[50-51]等特殊性能, 在轻质贴片天线与其他新型天线方面也发挥着越来越重要的作用。与商用基板天线相比, 聚酰亚胺气凝胶天线具有宽带、高增益、轻质、环境稳定性等特点, 所以可应用于通信系统技术中的传输/接收(Tx/Rx)、通讯(语音、高数据率视频、互联网等)、全球定位系统导航、超大型集成电路(ULSIs)等方面, 来实现更快速的信号传输与更低的信号串扰。此外, 由于其优异的介电性能使其成为微电子器件应用的首选。

3.3 隔热阻燃材料应用

聚酰亚胺气凝胶材料的低热导系数与多孔结构使其在隔热阻燃方面也应用较为广泛^[52-53]。无论是在微电子和光电制造, 还是在空间和室外应用的隔热方面都是很好的应用对象。例如, 低温储蓄罐的隔热材料、航空航天(宇航服、太空居所、探测车、飞行器的热防护等)中的隔热材料、FLEXcon公司正在开发的聚酰亚胺气凝胶系列高端户外用品(户外服装、手套、鞋靴、帐篷等)等。由于聚酰亚胺气凝胶材料的抗湿性^[54-55]与耐热性也可将其作为高性能缓冲材料或者耐热绝缘材料, 广泛用于高性能电子器件。聚酰亚胺气凝胶材

料的这些优异的复合性能使其在燃料电池和气体分离膜、微电子绝缘体材料、雷达的核心层器件以及航空航天工业中也有着潜在应用。

3.4 吸附清洁材料应用

聚酰亚胺气凝胶材料在高温和强酸等极端环境下具有稳定的力学性能和吸附性能, 可以用作吸附剂^[56]。在已报道的有机吸附剂中甲苯的吸附能力排名较为靠前, 但是与之相比聚酰亚胺气凝胶作为吸附材料还具有良好的吸附回收率。聚酰亚胺气凝胶材料对有机污染物和油脂的吸附能力可以达到其自身质量的30~195倍^[57], 远高于其他的有机吸附剂, 所以在有机物污染物的高效分离方面也具有可观的应用前景。在极端环境下, 以低成本、高效快速、可重复的方式达到对溢油漏油或有机污染物进行高效环保清洗的需求愈加迫切, 聚酰亚胺气凝胶有望实现在海洋等生态环境保护方面的应用。

3.5 隔音吸声材料应用

聚酰亚胺气凝胶材料还具有低声阻抗^[58]的特点, 而且无论是在高频(5000 Hz以上)波段还是低频(3000 Hz以下)波段都具有明显吸声效果, 因此聚酰亚胺气凝胶材料在隔音吸声领域也占有一席之地, 例如潜艇的声阻隔系统, 房屋的隔音墙降噪墙以及道路降噪装置等。结合聚酰亚胺气凝胶材料其他优异的性能, 聚酰亚胺气凝胶材料在降噪减噪领域将比其他传统的隔音吸声材料具有更广泛的发展及应用前景。

4 总结与展望

聚酰亚胺气凝胶材料的低介电常数、低热导系数、低声阻抗、低密度等特点使其具有绝缘绝热、耐高低温、隔音吸附、柔软柔韧、强度优异、干净防尘等性能。目前, 无论学术上还是工业上, 杜邦两步法是应用最为广泛的聚酰亚胺气凝胶的制备方法, 且聚酰亚胺气凝胶材料研究发展至今, 对其性能应用的改进无论是将其进行复合还是交联掺杂改性等大多都是在采用此法的基础上进行的。纵观现今对聚酰亚胺气凝胶材料的应用, 可以发现尽管聚酰亚胺气凝胶材料的性能优异且与之对应的应用领域也比较广, 但是仍然存在某些缺陷, 限制了其在生活、航天及工业上的应用。例如, 聚酰亚胺气凝胶材料在热处理后产生热收缩现象, 弹性性能较低等等。聚酰亚胺气凝胶材料的这些缺点, 在一定程度上也限制了聚酰亚胺气凝胶相关材料的产业化发展。不过, 随着众多科研人

员对聚酰亚胺气凝胶材料工艺的改进与完善, 例如, 根据单体分子结构设计合成新型的芳香族二胺和二酐或者在聚酰亚胺气凝胶聚合过程中掺杂或复合优异性能的其他材料从而提升聚酰亚胺气凝胶材料的性能等等, 都会对聚酰亚胺气凝胶材料的广泛化应用起到促进作用. 虽然, 聚酰亚胺气凝胶材料的研究发展历史并不长, 但其在航空航天以及微电子等高端技术领域的发展较为快速. 鉴于聚酰亚胺气凝胶材料的重要性, 国内外都将其作为材料领域未来发展的重要核心材料之一. 相信不久的将来, 聚酰亚胺气凝胶材料将会普遍应用于我们生活中的各领域.

参 考 文 献

- [1] Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature*, 1931, 127(3211): 741
- [2] Pierre A C, Pajonk G M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chem Rev*, 2002, 102(11): 4243
- [3] Salimian S, Zadhoush A, Naeimirad M, et al. A review on aerogel: 3D nanoporous structured fillers in polymer-based nanocomposites. *Polym Compos*, 2018, 39(10): 3383
- [4] Schaefer D W, Keefer K D. Structure of random porous materials: silica aerogel. *Phys Rev Lett*, 1986, 56(20): 2199
- [5] Hench L L, West J K. The sol-gel process. *Chem Rev*, 1990, 90(1): 33
- [6] Brinker C J, Scherer G W. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 2013
- [7] Wang B H, Yu C Y, Wang X Z. New technology of supercritical drying of nano-porous materials. *Chem Eng China*, 2005, 33(2): 13
(王宝和, 于才渊, 王喜忠. 纳米多孔材料的超临界干燥新技术. *化学工程*, 2005, 33(2): 13)
- [8] Zhang Z, Wang X D, Wu Y, et al. Aerogels and their applications- A short review. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(10): 1426
(张泽, 王晓栋, 吴宇, 等. 气凝胶材料及其应用. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1426)
- [9] Thapliyal P C, Singh K. Aerogels as promising thermal insulating materials: an overview. *J Mater*, 2014, 2014: 127049
- [10] Ziegler C, Wolf A, Liu W, et al. Modern inorganic aerogels. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(43): 13200
- [11] Sayevich V, Cai B, Benad A, et al. 3D assembly of all-inorganic colloidal nanocrystals into gels and aerogels. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(21): 6334
- [12] Tan C, Fung B M, Newman J K, et al. Organic aerogels with very high impact strength. *Adv Mater*, 2001, 13(9): 644
- [13] Zhu C Z, Shi Q R, Fu S F, et al. Efficient synthesis of MCu (M= Pd, Pt, and Au) aerogels with accelerated gelation kinetics and their high electrocatalytic activity. *Adv Mater*, 2016, 28(39): 8779
- [14] Zu G Q, Shen J, Wang W Q, et al. Silica-titania composite aerogel photocatalysts by chemical liquid deposition of titania onto nanoporous silica scaffolds. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(9): 5400
- [15] Subrahmanyam K S, Sarma D, Malliakas C D, et al. Chalcogenide aerogels as sorbents for radioactive iodine. *Chem Mater*, 2015, 27(7): 2619
- [16] Shi M J, Tang C G, Yang X D, et al. Superhydrophobic silica aerogels reinforced with polyacrylonitrile fibers for adsorbing oil from water and oil mixtures. *RSC Adv*, 2017, 7(7): 4039
- [17] Akimov Y K. Fields of application of aerogels. *Instrum Exp Tech*, 2003, 46(3): 287
- [18] Pekala R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci*, 1989, 24(9): 3221
- [19] Alshrah M, Mark L H, Zhao C X, et al. Nanostructure to thermal property relationship of resorcinol formaldehyde aerogels using the fractal technique. *Nanoscale*, 2018, 10(22): 10564
- [20] Bhuiyan M A R, Wang L J, Shaid A, et al. Polyurethane-aerogel incorporated coating on cotton fabric for chemical protection. *Prog Org Coat*, 2019, 131: 100
- [21] Czlonka S, Bertino M F, Košny J, et al. Freeze-drying method as a new approach to the synthesis of polyurea aerogels from isocyanate and water. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2018, 87(3): 685
- [22] Wang X, Zhang H, Jana S C. Sulfonated syndiotactic polystyrene aerogels: properties and applications. *J Mater Chem A*, 2013, 1(44): 13989
- [23] Erlandsson J, Pettersson T, Ingverud T, et al. On the mechanism behind freezing-induced chemical crosslinking in ice-templated cellulose nanofibril aerogels. *J Mater Chem A*, 2018, 6(40): 19371
- [24] Marin M A, Mallepally R R, McHugh M A. Silk fibroin aerogels for drug delivery applications. *J Supercrit Fluids*, 2014, 91: 84
- [25] Chen Y, Shao G F, Wu X D, et al. Advances in polymer aerogels. *Mater Rev*, 2016, 30(7): 55
(陈颖, 邵高峰, 吴晓栋, 等. 聚合物气凝胶研究进展. *材料导报*, 2016, 30(7): 55)
- [26] Pei X L, Ji P, Zheng W G, et al. Progress in preparation of high-performance polyimide aerogels. *Polym Bulletin*, 2016(9): 262
(裴学良, 季鹏, 郑文革, 等. 高性能聚酰亚胺气凝胶的制备进展. *高分子通报*, 2016(9): 262)
- [27] Ma R, Baldwin A F, Wang C C, et al. Rationally designed polyimides for high-energy density capacitor applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(13): 10445
- [28] Sroog C E. Polyimides. *Prog Polym Sci*, 1991, 16(4): 561
- [29] Kurosawa T, Higashihara T, Ueda M. Polyimide memory: a pithy guideline for future applications. *Polym Chem*, 2013, 4(1): 16
- [30] Qian Z C, Wang Z, Chen Y, et al. Superelastic and ultralight polyimide aerogels as thermal insulators and particulate air filters. *J Mater Chem A*, 2018, 6(3): 828
- [31] Landis A L, Naselow A B. *Method of Preparing High Molecular Weight Polyimide, Product and Use*: U.S. Patent 4645824. 1987-2-24
- [32] Meador M A B, Malow E J, Silva R, et al. Mechanically strong,

- flexible polyimide aerogels cross-linked with aromatic triamine. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(2): 536
- [33] Guo H Q, Meador M A B, McCorkle L, et al. Tailoring properties of cross-linked polyimide aerogels for better moisture resistance, flexibility, and strength. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(10): 5422
- [34] Williams J C, Meador M A B, McCorkle L, et al. Synthesis and properties of step-growth polyamide aerogels cross-linked with triacid chlorides. *Chem Mater*, 2014, 26(14): 4163
- [35] Kawagishi K, Saito H, Furukawa H, et al. Superior nanoporous polyimides via supercritical CO₂ drying of jungle-gym-type polyimide gels. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(1): 96
- [36] Li B Y, Jiang S J, Yu S W, et al. Co-polyimide aerogel using aromatic monomers and aliphatic monomers as mixing diamines. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2018, 88(2): 386
- [37] Zhu Z X, Yao H J, Dong J X, et al. High-mechanical-strength polyimide aerogels crosslinked with 4,4'-oxydianiline-functionalized carbon nanotubes. *Carbon*, 2019, 144: 24
- [38] Nguyen B N, Cudjoe E, Douglas A, et al. Polyimide cellulose nanocrystal composite aerogels. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1692
- [39] Zuo L Z, Fan W, Zhang Y F, et al. Graphene/montmorillonite hybrid synergistically reinforced polyimide composite aerogels with enhanced flame-retardant performance. *Compos Sci Technol*, 2017, 139: 57
- [40] Zhao X F, Zhang J, Wang X Q, et al. Polyimide aerogels crosslinked with MWCNT for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Appl Surf Sci*, 2019, 478: 266
- [41] Chidambareswarapattar C, Larimore Z, Sotiriou-Leventis C, et al. One-step room-temperature synthesis of fibrous polyimide aerogels from anhydrides and isocyanates and conversion to isomorphic carbons. *J Mater Chem*, 2010, 20(43): 9666
- [42] Leventis N, Chandrasekaran N, Sadekar A G, et al. One-pot synthesis of interpenetrating inorganic/organic networks of CuO/resorcinol-formaldehyde aerogels: nanostructured energetic materials. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(13): 4576
- [43] Xie W, Pan W P, Chuang K. Thermal degradation study of polymerization of monomeric reactants (PMR) polyimides. *J Therm Anal Calorim*, 2001, 64(2): 477
- [44] Leventis N, Sotiriou-Leventis C, Mohite D P, et al. Polyimide aerogels by ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *Chem Mater*, 2011, 23(8): 2250
- [45] Teo N, Jana S C. Solvent effects on tuning pore structures in polyimide aerogels. *Langmuir*, 2018, 34(29): 8581
- [46] Wu S, Du A, Huang S M, et al. Effects of monomer rigidity on the microstructures and properties of polyimide aerogels cross-linked with low cost aminosilane. *RSC Adv*, 2016, 6(27): 22868
- [47] Viggiano R P, Williams J C, Schiraldi D A, et al. Effect of bulky substituents in the polymer backbone on the properties of polyimide aerogels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(9): 8287
- [48] Wu W, Wang K, Zhan M S. Preparation and performance of polyimide-reinforced clay aerogel composites. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(39): 12821
- [49] Nguyen B N, Meador M A B, Scheiman D, et al. Polyimide aerogels using triisocyanate as cross-linker. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(32): 27313
- [50] Wu T T, Dong J, Gan F, et al. Low dielectric constant and moisture-resistant polyimide aerogels containing trifluoromethyl pendent groups. *Appl Surf Sci*, 2018, 440: 595
- [51] Shen D X, Liu J G, Yang H X, et al. Intrinsically highly hydrophobic semi-alicyclic fluorinated polyimide aerogel with ultralow dielectric constants. *Chem Lett*, 2013, 42(10): 1230
- [52] Wu P, Zhang B, Yu Z, et al. Anisotropic polyimide aerogels fabricated by directional freezing. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136(11): 47179
- [53] Wu Y W, Zhang W C, Yang R J. Ultralight and low thermal conductivity polyimide-polyhedral oligomeric silsesquioxanes aerogels. *Macromol Mater Eng*, 2018, 303(2): 1700403
- [54] Meador M A B, Agnello M, McCorkle L, et al. Moisture-resistant polyimide aerogels containing propylene oxide links in the backbone. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(42): 29073
- [55] Xu L, Ma Y Y, Xie J W, et al. Sandwich-type porous polyimide film with improved dielectric, water resistance and mechanical properties. *J Mater Sci*, 2019, 54(7): 5952
- [56] Ren R P, Wang Z, Ren J, et al. Highly compressible polyimide/graphene aerogel for efficient oil/water separation. *J Mater Sci*, 2019, 54(7): 5918
- [57] Zhang L, Wu J T, Zhang X M, et al. Multifunctional, marvelous polyimide aerogels as highly efficient and recyclable sorbents. *RSC Adv*, 2015, 5(17): 12592
- [58] Yan P, Zhou B, Du A. Synthesis of polyimide cross-linked silica aerogels with good acoustic performance. *RSC Adv*, 2014, 4(102): 58252