

高性能聚酰亚胺气凝胶的制备进展

裴学良*, 季 鹏, 郑文革, 何 流*

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘要:气凝胶是轻质开孔的介孔材料, 由于其特殊的性质, 如低密度($0.003 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$)、高孔隙率($70\% \sim 99.8\%$)、低介电常数(~ 1.1)、低热导率(最低为 $0.012 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)和高比表面积($100 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$), 因此可应用于隔热材料、隔音材料、催化剂载体、药物缓释材料、低介电材料、吸附剂等。聚酰亚胺是一类重要的高性能聚合物, 近些年, 聚酰亚胺气凝胶备受重视。本文综述了现有多种聚酰亚胺气凝胶的制备方法及其优缺点, 并对今后的研究工作进行了展望。

关键词:气凝胶; 聚酰亚胺; 制备方法

气凝胶是由胶体粒子或高聚物分子相互聚结而形成的多孔材料, 其具有连续的三维骨架网络、开放且相互连通的纳米级多孔结构(孔径主要在几十纳米范围内)、低密度($0.003 \text{ g/cm}^3 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$), 高孔隙率($70\% \sim 99.8\%$)和高比表面积($100 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$), 可应用于隔热材料、隔音材料、催化剂载体、药物缓释材料、吸附材料和低介电材料等^[1~4]。气凝胶因其优异的性能在市场上备受重视, 2008 年, 气凝胶全球销售额为 8000 万美元, 而到了 2013 年气凝胶全球销售额增加到 5 亿美元^[5, 6]。另根据美国 Allied 市场研究公司的报告, 预计到 2020 年全球的气凝胶市场价值可达 19 亿美元^[7]。

气凝胶制备包括湿凝胶形成和湿凝胶干燥两个过程。其中, 湿凝胶形成是由小分子或者高分子通过化学反应或者物理作用在溶剂中形成交联网络的过程, 这种交联网络构成气凝胶的骨架; 再将湿凝胶孔洞中的溶剂去除得到气凝胶, 在此过程中应最大程度地避免其骨架的收缩、坍塌或开裂。经过几十年的发展, 气凝胶在结构上已呈现多样性。聚酰亚胺是主链含有酰亚胺环的一类有机高分子, 具有机械强度高、热稳定性好和耐磨损等优点, 不论是作为结构材料或是功能材料, 其显著的优越性已经得到充分的认识。近些年, 聚酰亚胺气凝胶的研究备受重视。以美国国家航空航天局为代表的科研机构对聚酰亚胺气凝胶开展了系统的研究, 并表明其有望在航空航天飞行器的防/隔热系统、飞行器液氢与液氧储罐、潜艇声阻隔系统、空间飞行器行星际进入-减速-着陆系统、高超音速充气气动减速器用热防护系统、宇航服以及微带贴片天线等领域得到应用^[8~11]。2012 年, 美国国家航空航天局 Meador 等制备聚酰亚胺气凝胶的技术被著名科技杂志 *R&D* 评为当年全球 100 项具有重大创新意义的商品化技术之一^[12]。这是继纤维增强 SiO_2 气凝胶在 2003 年获此评价之后^[13], 第二个获此评价的气凝胶材料, 这也反映出聚酰亚胺气凝胶具有极大的应用价值和前景。因此, 本文综述了现已公开报道的聚酰亚胺气凝胶的多种制备方法及其优缺点, 并对今后的研究工作进行了展望。

1 基于酸酐基团与氨基基团缩合制备聚酰亚胺气凝胶

聚酰亚胺的合成方法有几十种, 其中通过二酐单体(含两个酸酐基团)和二胺单体(含两个氨基基团)反应形成聚酰亚胺是最普遍使用的方法, 其通常分为两步: 第一步是二酐单体与二胺单体在非质子极性溶剂(如 N, N' -二甲基甲酰胺(DMF)、 N, N' -二甲基乙酰胺(DMAc)或 N -甲基吡咯烷酮(NMP))中形成

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.024

收稿: 2016-07-11; 修回: 2016-07-14;

基金项目: 国家自然科学基金项目(51403226)资助;

* 通讯联系人: 裴学良, 男, 32 岁, 副研究员, 主要从事气凝胶与有机硅材料的研究。E-mail: peixueliang@nimte.ac.cn; 何流, 男, 研究员, 主要从事有机硅材料的研究。E-mail: heliu@nimte.ac.cn.

聚酰胺酸;第二步是通过加热或化学亚胺化试剂(一般是乙酸酐结合吡啶、异喹啉或三乙胺等叔胺使用)将聚酰胺酸中的酰胺酸基团脱水成环转变为酰亚胺基团,从而得到聚酰亚胺^[14]。在目前已报道的聚酰亚胺气凝胶的制备方法中,被广泛采用的也是基于酸酐基团与氨基基团缩合制备聚酰亚胺气凝胶。

2006 年,Rhine 等^[15]以刚性的二酐单体和二胺单体为原料,先在溶剂 NMP 中反应形成聚酰胺酸,然后加入化学亚胺化试剂,随着聚酰胺酸脱水成环程度的增加,分子链的刚性逐渐增加,使其在溶剂中的溶解性逐渐下降而凝胶化(形成聚酰亚胺湿凝胶),再经超临界 CO₂ 干燥得到聚酰亚胺气凝胶。但制备的聚酰亚胺气凝胶的收缩率高。

自 2011 至今,在聚酰亚胺气凝胶制备领域,美国国家航空航天局的 Meador 等做了非常多的工作。其制备聚酰亚胺气凝胶的方法为:在有机溶剂 NMP 中,首先由二酐单体和二胺单体反应得到酞基或氨基封端的聚酰胺酸低聚体,再与多氨基或多酞基化合物交联剂(如八(氨基苯基)笼形聚倍半硅氧烷、1,3,5-三(氨基苯氧基)苯、均苯三甲酰氯、聚马来酸酐)反应以形成具有化学交联网络结构的聚酰胺酸,之后加入化学亚胺化试剂将聚酰胺酸亚胺化以形成聚酰亚胺湿凝胶,经超临界 CO₂ 干燥后得到聚酰亚胺气凝胶(化学反应示例图和形貌如图 1 所示)^[10, 16~22]。制得的聚酰亚胺气凝胶密度低、比表面积高、孔径小、机械性能好、耐热性好、热导率低和介电常数低。

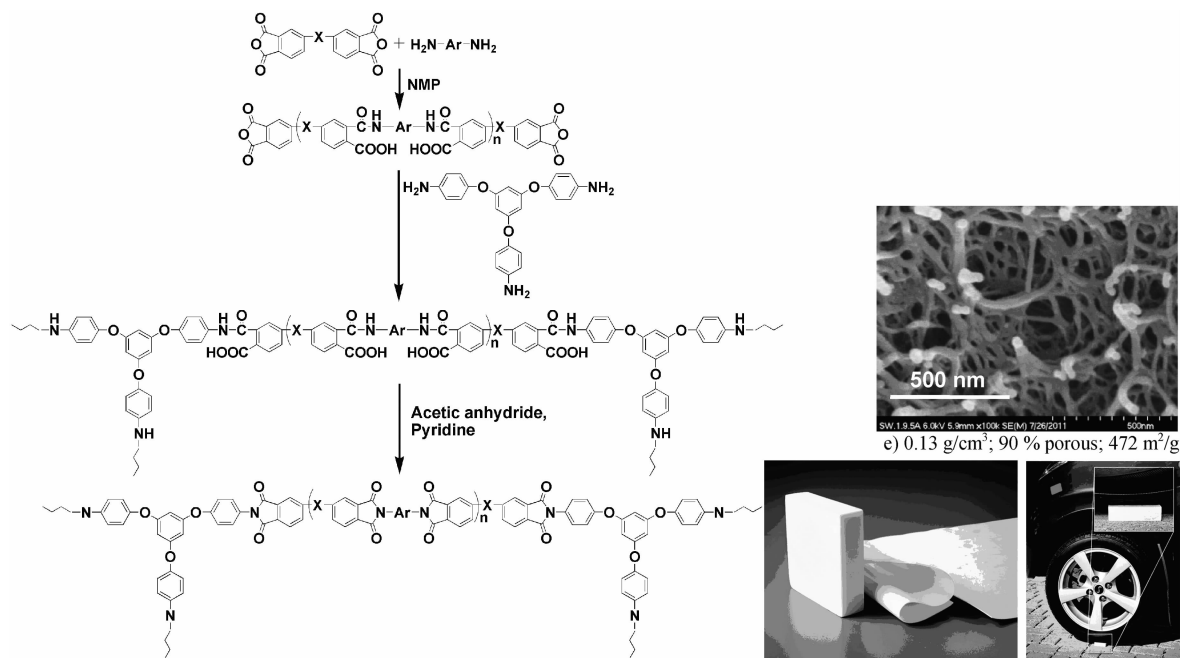


图 1 基于二酐、二胺和交联剂制备的聚酰亚胺气凝胶的反应路线及形貌^[18]

Figure 1 Synthetic route and morphology of polyimide aerogel based on dianhydride, diamine and cross-linking agent^[18]

气凝胶由于孔径小、比表面积大且孔与外界连通,当其结构中含有亲水的极性基团时,极易从环境中吸收水分。水的进入,一方面会影响气凝胶的性能;另一方面,会产生毛细管压力,导致气凝胶收缩或碎裂^[23~27]。因此,增加气凝胶的疏水性对保持其性能、延长其使用寿命和扩大其应用领域具有重要的作用。聚酰亚胺气凝胶的结构中含有较多的极性基团(如酰亚胺基团和醚键),因此也极易从环境中吸收水分。Meador 等^[19]发现当引入含疏水性甲基基团的 2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯时,聚酰亚胺气凝胶与水的接触角达到 85~90°。

关于 Meador 等制备聚酰亚胺气凝胶方法中存在的不足,其在所发表的文章中也指出:对于高度交联的聚酰胺酸体系存在化学亚胺化试剂难以加入并良好分散的问题^[18]。为此,其采取的解决措施是:(1) 增加聚酰胺酸低聚体的分子量(图 1 中的 n 值,n 值主要介于 15~30 之间);(2) 在聚酰胺酸低聚体

与多氨基化合物反应 5min~10min 后即加入化学亚胺化试剂。其中,第一种措施是在结构设计上降低了聚酰亚胺气凝胶的交联程度;在第二种措施中,由于与多氨基化合物发生交联反应的酐基只存在于聚酰胺酸低聚体的两端,而且聚酰胺酸低聚体已具有较高的分子量,分子链的活动能力有限,所以 5min~10min 的反应时间可能会导致部分酐端基并未参与交联反应。在化学亚胺化试剂加入以后,由于化学亚胺化试剂中的乙酸酐与多氨基化合物反应的活性也很高,所以在亚胺化过程中,聚酰胺酸上的酐端基与多氨基化合物再发生交联反应的可能性很小。因此,第二种措施也会降低聚酰亚胺气凝胶的交联程度。由于低的交联程度,与未交联的高分子量的聚酰亚胺的玻璃化转变温度(T_g)相比,大部分聚酰亚胺气凝胶的 T_g 偏低,如:由二苯酮二酐和 4,4'-二氨基二苯醚制备的高分子量聚酰亚胺的 T_g 为 306℃,而由这两种单体和多氨基化合物制备的聚酰亚胺气凝胶的 T_g 介于 257℃~282℃;由联苯二酐和 2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯制备的高分子量聚酰亚胺的 T_g 为 334℃,而由这两种单体和多氨基化合物制备的聚酰亚胺气凝胶的 T_g 介于 286~293℃^[18, 28~30]。

在国内,近几年,中科院化学所的杨士勇研究员和北京理工大学的张学同教授等也采用与 Meador 同样的方法制备聚酰亚胺气凝胶。杨士勇研究员等^[31, 32]在聚酰亚胺气凝胶结构中引入刚性的二胺单体 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑或 2-(3-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑,制备的聚酰亚胺气凝胶玻璃化转变温度达到 360℃,氮气氛围中 5%(wt)热分解温度高于 530℃,而且具有一定的韧性,并且发现采用八(氨基苯基)笼形聚倍半硅氧烷作为交联剂和引入含笼型倍半硅氧烷结构的二胺能够显著提高聚酰亚胺气凝胶的抗原子氧化性能^[33]。此外,在聚酰亚胺气凝胶制备过程中加入 SiO₂ 纳米粒子填料,制得聚酰亚胺/SiO₂ 复合气凝胶^[11]。随着 SiO₂ 纳米粒子添加量的增加,气凝胶在原子氧环境中的侵蚀率不断降低,当 SiO₂ 含量为 7%(wt)时原子氧侵蚀率仅为不含 SiO₂ 的 1/5 左右。为了改善聚酰亚胺气凝胶的疏水性,杨士勇研究员等^[26, 27]采用脂环族二酐和含氟二胺制备酐基封端的聚酰胺酸低聚体,最终得到的聚酰亚胺气凝胶与水的接触角达到 99~135°。2015 年,张学同教授^[34]等采用 4,4'-二氨基二苯醚改性的氧化石墨烯(m-GO)替代 1,3,5-三(氨基苯氧基)苯,实验结果表明,仅用 0.6%(wt)的 m-GO 交联所获得的聚酰亚胺气凝胶就呈现强度高和收缩率小的特点。

此外,2016 年,四川大学刘习奎教授等^[35]以均苯四甲酸酐和 4,4'-二氨基二苯基甲烷为原料,在四氢呋喃和甲醇混合溶剂(四氢呋喃与甲醇质量比为 4:1)中反应制得聚酰胺酸湿凝胶,之后依次经过丙酮溶剂置换、环己烷溶剂置换、冷冻干燥和热亚胺化制得聚酰亚胺气凝胶。制备的聚酰亚胺气凝胶是由聚酰亚胺纤维组成的三维网络结构,这与 Meador 等报道的聚酰亚胺气凝胶的微观形貌类似。但其制备的聚酰亚胺气凝胶含有裂纹,而且,除均苯四甲酸酐和 4,4'-二氨基二苯基甲烷之外,其它单体组成由于在四氢呋喃和甲醇混合溶剂中不能形成聚酰胺酸湿凝胶,所以并不能采用同样的方法制备聚酰亚胺气凝胶。

2 基于酸酐基团与异氰酸酯基团缩合制备聚酰亚胺气凝胶

2010 年,Leventis 等^[36]以均苯四甲酸二酐和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯为原料,在低温或 90℃ 反应,随着分子量和亚胺化程度的增加,分子链的刚性逐渐增加,使其在溶剂中的溶解性逐渐下降而发生相分离并形成聚酰亚胺湿凝胶,再经超临界 CO₂ 干燥得到聚酰亚胺气凝胶,但是其机械强度差(化学反应和形貌如图 2 所示)。为了提高由该类反应制备的聚酰亚胺气凝胶的机械性能,2013 年,Leventis 等^[37]以二酐和三异氰酸酯为原料制备聚酰亚胺气凝胶,由于交联结构的引入,其压缩强度显著提高。

3 基于硅氧烷基团水解缩合制备聚酰亚胺气凝胶

2014 年,作者^[38]将三甲氧基硅烷以侧基的形式引入聚酰亚胺分子链中,通过三甲氧基硅烷侧基的水解和缩合反应得到具有化学交联网络结构的聚酰亚胺湿凝胶,经叔丁醇冷冻干燥得到聚酰亚胺气凝胶(化学反应和形貌如图 3 所示)。结果表明,65.1%与硅相连的甲氧基参与了形成 Si—O—Si 交联结构的

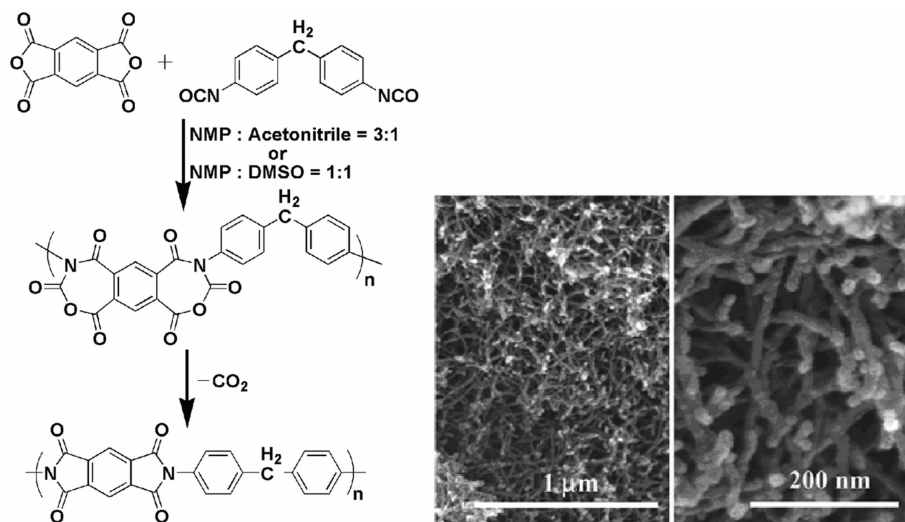


图 2 基于二酐和二异氰酸酯制备的聚酰亚胺气凝胶的反应路线及形貌^[36]

Figure 2 Synthetic route and morphology of polyimide aerogel based on dianhydride and diisocyanate^[36]

缩合反应,制备的聚酰亚胺气凝胶密度低($0.19\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.42\text{g}/\text{cm}^3$)、平均孔直径小($20.7\text{nm} \sim 58.3\text{nm}$)、比表面积高($310\text{m}^2/\text{g} \sim 344\text{m}^2/\text{g}$)、热分解温度高(空气氛围下 5%(wt)热分解温度为 $\sim 440^\circ\text{C}$)和机械性能优异。由于高度的交联结构,与相应的线性结构的聚酰亚胺相比,其 T_g 也提高了 139°C 。此外,相比于 Meador 等所采用的制备方法,由于首先制备已经完全亚胺化的含三甲氧基硅烷侧基的聚酰亚胺,所以在聚酰亚胺气凝胶的制备过程中并不需要加入化学亚胺化试剂。

2016 年,同济大学周斌教授等^[39]将三甲氧基硅烷基团引入聚酰胺酸分子链(重复单元数为 25)的两端,经化学亚胺化和三甲氧基硅烷侧基的水解与缩合,得到具有化学交联网络结构的聚酰亚胺湿凝胶,再经溶剂交换和超临界 CO_2 干燥制得聚酰亚胺气凝胶,并研究了单体的刚性对凝胶化速率、收缩率、形貌、机械性能和热导率等的影响。

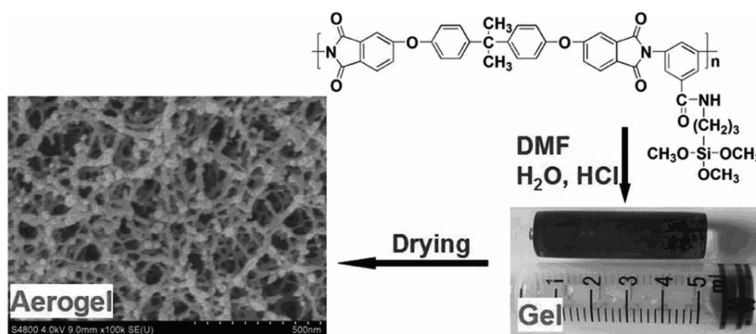


图 3 基于含三甲氧基硅烷侧基的聚酰亚胺制备的聚酰亚胺气凝胶的反应路线及形貌^[38]

Figure 3 Synthetic route and morphology of polyimide aerogel based on polyimide containing trimethoxysilane side groups^[38]

4 基于降冰片烯基团的开环易位聚合制备聚酰亚胺气凝胶

2011 年,Leventis 等^[40]以降冰片烯二酸酐和二胺为原料制得两端为降冰片烯的酰亚胺单体,再通过降冰片烯基团的开环易位聚合制备出具有交联结构的聚酰亚胺湿凝胶,经超临界 CO_2 干燥得到聚酰亚胺气凝胶(化学反应和形貌如图 4 所示)。制备的聚酰亚胺气凝胶具有优异的机械性能,但由于分子链中的双键受热不稳定,导致由此方法制备的聚酰亚胺气凝胶的使用温度低于 200°C 。

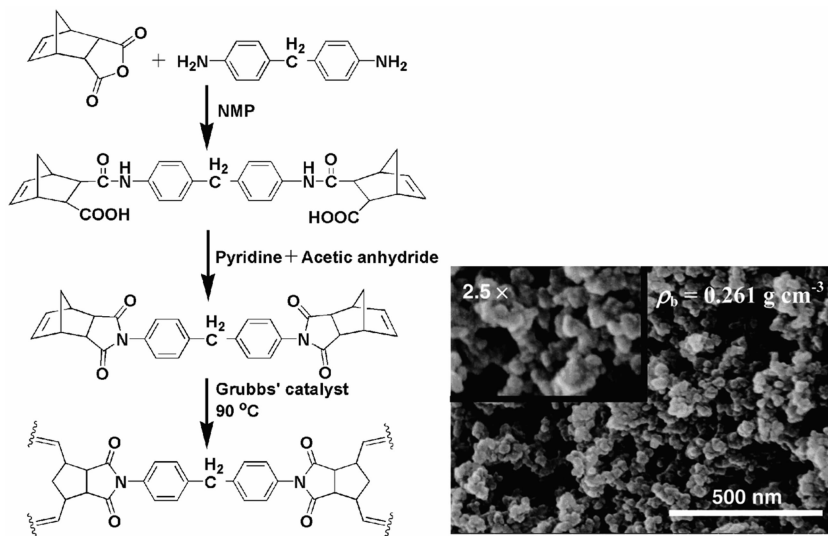


图 4 基于降冰片烯基团的开环易位聚合制备的聚酰亚胺气凝胶的反应路线及形貌^[40]

Figure 4 Synthetic route and morphology of polyimide aerogel based on ring-opening metathesis polymerization of norbornene group^[40]

5 基于水溶性的聚酰胺酸盐制备聚酰亚胺气凝胶

2015 年,北京航空航天大学的吴俊涛副教授等^[41]以 4,4'-二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐为原料制得聚酰胺酸,经三乙胺处理后得到溶于水的聚酰胺酸盐,再依次经过冷冻干燥和热亚胺化得到聚酰亚胺气凝胶。但由于冷冻干燥采用水做介质,得到的聚酰亚胺气凝胶的孔径达到几十微米。

6 总结和展望

综上所述,近些年,聚酰亚胺气凝胶在国内外重要机构和研究单位被深入研究,目前已形成多种制备路线。聚酰亚胺气凝胶不仅具有其它气凝胶所共有的特性如低密度、高孔隙率、低介电常数、低热导率和高比表面积,而且通过反应路线设计还具有耐热性好、疏水、机械强度高和抗原子氧化等性质。所以,在很多关键领域具有潜在的应用价值。但目前,气凝胶领域普遍存在干燥困难、成本高和耗时等问题,这些因素也制约了聚酰亚胺气凝胶的量产化及应用。因此,实现聚酰亚胺气凝胶的高效和低成本制备应是今后的研究重点。

参考文献:

- [1] Aegerter M A, Leventis N, Koebel M M. Aerogels Handbook, New York: Springer, 2011, 584~831.
- [2] Husing N, Schubert U. Angew Chem Int Ed, 1998, 37(1/2): 22~45.
- [3] Janja S, Uros M. J Sol-Gel Sci Techn, 2016, 77(3): 738~752.
- [4] Bheekhun N, Talib A R A, Hassan M R. Adv Mater Sci Eng, 2013, Article ID 406065.
- [5] BCC market study # AVM052B (2009) BCC research Inc, Wellesley, MA, USA.
- [6] Aegerter M A, Leventis N, Koebel M M. Aerogels handbook. New York: Springer, 2011, p 616.
- [7] Aerogel Market is Expected to Reach \$1,896.6 Million, Globally, by 2020. <https://www.alliedmarketresearch.com/press-release/aerogel-market-is-expected-to-reach-1-896-6-million-globally-by-2020-allied-market-research.html>.
- [8] Meador M A B, Guo H Q, Mesick N J. ABS PAP. ACS, 2013, 246: 138-POLY.
- [9] Guo H Q, Meador M A B, Bail S, McCorkle L, Guo J, Hamilton B, Cakmak M. ABS PAP ACS, 2013, 245: 358-PMSE.
- [10] Meador M A B, McMillon E, Sandberg A, Barrios E, Wilmoth N G, Mueller C H, Miranda F A. ACS Appl Mater Interfaces,

- 2014, 6(9): 6062~6068.
- [11] 房光强, 沈登雄, 栗付平, 李 华, 杨海霞, 刘金刚, 杨士勇. 材料工程, 2015, 43(12): 17~23.
- [12] 2012 R&D 100 Winner, http://www.rdmag.com/articles/2012/06/2012-r-d-100-award-winners? cmpid=related_content, 2012-08-21.
- [13] 2003 R&D 100 Winner, <http://www.rdmag.com/award-winners/2003/08/super-aerogels>, 2013-8-31.
- [14] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料. 北京: 科学出版社, 2006.
- [15] Rhine W, Wang J, Begag R. USP 7074880, 2006.
- [16] Guo H Q, Meador M A B, McCorkle L, Quade D J, Guo J, Hamilton B, Cakmak M, Sprowl G. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(2): 546~552.
- [17] Meador M A B, Malow E J, He Z H J, McCorkle L. ABS PAP ACS, 2011, 241: 262-POLY.
- [18] Meador M A B, Malow E J, Silva R, Wright S, Quade D, Vivod S L, Guo H Q, Guo J, Cakmak M. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(2): 536~544.
- [19] Guo H Q, Meador M A B, McCorkle L, Quade D J, Guo J, Hamilton B, Cakmak M, ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(10): 5422~5429.
- [20] Meador M A B, Wright S, Sandberg A, Nguyen B N, Van Keuls F W, Mueller C H, Rodríguez-Solis R, Miranda F A. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(11), 6346~6353.
- [21] Meador M A B, Alemán C R, Hanson K, Ramirez N, Vivod S L, Wilmoth N, McCorkle L. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(2): 1240~1249.
- [22] Guo H Q, Meador M A B, McCorkle L S, Scheiman D A, McCrone J D, Wilkewitz B. RSC Adv, 2016, 6(31): 26055~26065.
- [23] Shi J J, Lu L B, Guo W T, Zhang J Y, Cao Y. Carbohydr polym, 2013, 98(1): 282~289.
- [24] Yoldas B E, Annen M J, Bostaph J. Chem Mater, 2000, 12(8): 2475~2484.
- [25] Sanz-Moral L M, Rueda M, Nieto A, Novak Z, Knez Z, Martin A. J Supercrit Fluid, 2013, 84: 74~79.
- [26] Shen D X, Liu J G, Yang H X, Yang S Y. Chem Lett, 2013, 42(10): 1230~1232.
- [27] 杨士勇, 沈登雄, 刘金刚. CN103304814 A, 2013.
- [28] Ding M X. Prog Polym Sci, 2007, 32(6): 623~668.
- [29] Fang X Z, Wang Z, Yang Z H, Gao L X, Li Q X, Ding M X. Polymer, 2003, 44(9): 2641~2646.
- [30] Li F M, Ge J J, Honigfort P S, Fang S, Chen J C, Harris F W, Cheng S Z D. Polymer, 1999, 40(18): 4987~5002.
- [31] 沈登雄, 房光强, 刘金刚, 杨士勇. 宇航材料工艺, 2014, 44(1): 57~61.
- [32] Shen D X, Liu J G, Yang H X, Yang S Y. Chem Lett, 2013, 42(12): 1545~1547.
- [33] Fang G Q, Li H, Liu J G, Ni H J, Yang H X, Yang S Y. Chem Lett, 2015, 44(8): 1083~1085.
- [34] 梁祎, 卢赞, 姚维尚, 张学同. 物理化学学报, 2015, 31(6): 1179~1185.
- [35] Wu Q, Pan L L, Wang H J, Deng W X, Yang G J, Liu X K. Polym J, 2016, 48(2): 169~175.
- [36] Chidambareswarapattar C, Larimore Z, Sotiriou-Leventis C, Mang J T, Leventis N. J Mater Chem, 2010, 20(43): 9666~9678.
- [37] Chidambareswarapattar C, Xu L, Sotiriou-Leventis C, Leventis N. RSC Adv, 2013, 3(48): 26459~26469.
- [38] Pei X L, Zhai W T, Zheng W G. Langmuir, 2014, 30(44): 13375~13383.
- [39] Wu S, Du A, Huang S M, Sun W, Zu G Q, Xiang Y L, Li C H, Zhou B. RSC Adv, 2016, 6(27): 22868~22877.
- [40] Leventis N, Sotiriou-Leventis C, Mohite D P, Larimore Z J, Mang J T, Churu G, Lu H B. Chem Mater, 2011, 23(8): 2250~2261.
- [41] Zhang L, Wu J T, Zhang X M, Gong G M, Liu J G, Guo L. RSC Adv, 2015, 5(17): 12592~12596.

Progress in Preparation of High-Performance Polyimide Aerogels

PEI Xue-liang^{*}, JI Peng, ZHANG Wen-ge, HE Liu^{*}

(Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Aerogels are lightweight open-celled mesoporous materials. Due to their special characteristics, such as low density ($0.003\sim0.5\text{g}/\text{cm}^3$), high porosity ($70\sim99.8\%$), low dielectric constant (~ 1.1), low thermal conductivity (the lowest reported was $0.012\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) and high surface area ($100\sim1600\text{m}^2/\text{g}$), They have drawn great interest in a wide range of applications, including heat insulator, sound attenuator, support for catalysts, drug carrier, low dielectric constant material, adsorbent, etc. Polyimide is an important high-performance material, and polyimide aerogel has received a lot of attentions in recent years. In this paper, the preparation methods of polyimide aerogel and their merits and shortcomings were reviewed. In addition, the further works in research are prospected.

Key words: Aerogel; Polyimide; Preparation method