

# 耐高温柔性 PI 气凝胶的合成与性能

沈登雄<sup>1</sup> 房光强<sup>2</sup> 刘金刚<sup>1</sup> 杨士勇<sup>1</sup>

(1 中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

(2 上海宇航系统工程研究所,上海 201108)

**文 摘** 以 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)和含咪唑环的芳香族二胺,2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(4-APBI)或 2-(3-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(3-APBI)为聚合单体,以八(氨基苯基)聚倍半硅氧烷(OAPS)为交联剂,采用超临界 CO<sub>2</sub> 干燥工艺制备了两种 PI 气凝胶,PIA-1(BPDA/4-APBI/OAPS)与 PIA-2(BPDA/3-APBI/OAPS)。研究表明,制备的 PI 气凝胶具有纳米串珠状的微观结构,其泡孔最可几孔径分别为 22 nm(PIA-1)与 14 nm(PIA-2)。PIA-1 与 PIA-2 的密度分别为 0.105 和 0.080 g/cm<sup>3</sup>,BET 表面积分别为 693 和 302 m<sup>2</sup>/g。此外,制备的 PI 气凝胶具有良好的柔韧性与耐热稳定性, $T_g$  超过了 350℃, $T_d^5$  超过了 530℃。

**关键词** PI 气凝胶,笼形低聚倍半硅氧烷(POSS),超临界 CO<sub>2</sub>,合成

中图分类号:TQ323.7

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.010

## Synthesis and Properties of Flexible Polyimide Aerogels With High Thermal Resistance

SHEN Dengxiong<sup>1</sup> FANG Guangqiang<sup>2</sup> LIU Jingang<sup>1</sup> YANG Shiyong<sup>1</sup>

(1 Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(2 Institute of Shanghai Aerospace System Engineering, Shanghai 201108)

**Abstract** Two kinds of polyimide (PI) aerogels, PIA-1 (BPDA/4-APBI/OAPS) and PIA-2 (BPDA/3-APBI/OAPS) have been successfully prepared via the supercritical carbon dioxide drying process of the PI gels derived from 3,3',4,4'-biphenylene tetracarboxylic dianhydride (BPDA), 2-(4-aminophenyl)-5-aminobenzimidazole (4-APBI) or 2-(3-aminophenyl)-5-aminobenzimidazole (3-APBI) and octa(aminophenyl)silsesquioxane (OAPS). The obtained PI aerogels exhibited micromorphology of a strain of beads with the pore size distribution peaks of 22 nm for PIA-1 and 14 nm for PIA-2. The densities of the PI aerogels are 0.105 g/cm<sup>3</sup> for PIA-1 and 0.080 g/cm<sup>3</sup> for PIA-2; and the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas of the aerogels are 693 m<sup>2</sup>/g and 302 m<sup>2</sup>/g, respectively. In addition, the PI aerogels exhibited good flexibility and thermal resistance with the  $T_g$  higher than 350℃ and initial thermal decomposition temperatures over 530℃.

**Key words** Polyimide aerogel, Polyhedral oligomeric silsesquioxane, Supercritical carbon dioxide, Synthesis

### 0 引言

近 20 年来,气凝胶材料在航空、航天、微电子等高科技领域中得到了越来越广泛的重视<sup>[1-2]</sup>。无机气凝胶(SiO<sub>2</sub>等)具有优异的耐热稳定性(>1 000℃),但质脆、易碎、力学性能相对较差,只能借助纤维布等材料进行增强增韧;聚合物气凝胶轻质、柔性、易于加工使其应用

领域不断扩大。常见的聚合物气凝胶材料包括酚醛(RF)、聚苯乙烯(PS)及聚酰亚胺(PI)气凝胶等。其中,PI 气凝胶的研究近年来颇受关注<sup>[3]</sup>。2005 年后,NASA 等科研机构对 PI 气凝胶材料开展了系统的研究<sup>[4-6]</sup>。目前国外已经研制成功了具有耐高温、阻燃、高绝缘、高绝热、低介电常数与介电损耗以及良好柔韧性的 PI 气

收稿日期:2013-10-30

作者简介:沈登雄,1986 年出生,博士研究生,主要从事气凝胶结构与性能研究。E-mail:shendx@iccas.ac.cn

凝胶材料。这些材料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—下降—着陆(EDL)系统、超声速充气气动减速器(HIAD)用热防护系统以及宇航服隔热等领域中均得到了系统评价,有望在不久的将来得到广泛应用。

国内在PI气凝胶领域内的研究尚处于起步阶段。本文对一类具有良好耐热稳定性的柔性PI气凝胶的合成工艺进行了研究,同时系统考察了单体结构、交联剂结构以及制备工艺对其性能的影响规律。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA),北京波米科技有限公司,乙酸酐重结晶,180℃减压干燥10 h。2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(4-APBI)、2-(3-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(3-APBI)、八(氨基苯基)聚倍半硅氧烷(OAPS),日本TCI公司。N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),CaH<sub>2</sub>回流,0.4 nm分子筛干燥。其他试剂均为市售分析纯试剂。

### 1.2 测试表征

红外光谱(FT-IR)用Perkin-Elmer 782型傅里叶变换红外光谱仪测定,采用衰减全反射方式(ATR),扫描波数为4 000~550 cm<sup>-1</sup>。SEM测试采用日立S-4800型扫描电子显微镜,样品表面喷Pt处理。气凝胶的表面积与孔径分布采用ASAP 2000表面积与孔径分布分析仪测定,所吸附的气体是N<sub>2</sub>,样品在测试前经80℃真空脱气处理10 h。表面积采用BET方法计算,孔径分布采用BJH方法计算。PI气凝胶的本体密度(ρ<sub>b</sub>)和骨架密度(ρ<sub>s</sub>)采用美国麦克公司的Auto Pore IV9520压汞仪测得,孔隙率的计算见式(1)。

$$\text{孔隙率} = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}\right) \times 100\% \quad (1)$$

PI气凝胶成型过程中的收缩率由式(2)计算。

$$\text{收缩率} = \frac{D_{\text{模}} - D_{\text{样}}}{D_{\text{模}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中,D<sub>模</sub>、D<sub>样</sub>分别为模具和样品的直径。

PI气凝胶的压缩性能按照ASTM—D695—10,在Instron 3365万能试验机上测试,牵伸速度为2.5 mm/min,试样尺寸是Φ15 mm×30 mm,压缩模量由应力—应变曲线中初始线性形变阶段(10%应变)的斜率确定。压缩测试样品不少于5组,取平均值。TGA采用美国TA公司Q-50热分析仪测定,升温速度为20℃/min,测试环境为氮气气氛。TMA采用TA公司Q400分析仪,升温速度为5℃/min,N<sub>2</sub>气氛。

### 1.3 PI气凝胶的合成

PIA的合成路线如下:在一个配有机械搅拌、温度计、N<sub>2</sub>入口的三口瓶中加入适量的4-APBI以及新蒸馏的NMP。通入N<sub>2</sub>,待4-APBI完全溶解后加入过量的BPDA以及适量的NMP,调整反应体系固含量为5wt%。反应12 h后得到黏稠的聚酰胺酸(PAA)溶液。在体系中加入计量的OAPS,继续反应12 h后,在反应体系中加入计量的乙酸酐与吡啶进行亚胺化反应。搅拌20 min后将溶液浇注于模具中,置于真空中脱泡,反应溶液在2 h内凝胶。将得到的PI湿凝胶用乙醇反复交换除去NMP。然后将PI湿凝胶置于超临界CO<sub>2</sub>干燥釜中,于45℃,15 MPa条件下干燥6 h,得到气凝胶PIA-1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PI气凝胶的合成

研究表明<sup>[7]</sup>,湿凝胶超临界干燥过程中主要发生收缩形变以及溶剂置换两个过程。收缩主要发生在恒速干燥期,该干燥期主要变化是PI湿凝胶从固/液界面(PI/NMP界面)转变为固/气界面(PI/CO<sub>2</sub>)。该转变是能量增加的阶段,气体在进入网络结构取代液体时,气/液表面弯曲,产生毛细管张力。该毛细管张力作用于液体使液体体积减少,从而使凝胶网络收缩。如果凝胶网络是柔性的,张力就保持在很小的水平。随着收缩量的增加,网络刚性增加,开始抵御毛细管张力,当网络刚性足够大时,凝胶收缩就停止。凝胶网络在干燥过程中的毛细管张力如果是均匀的,网络将发生均匀收缩。因此,在超临界干燥过程中,应选择适宜的条件,使PI凝胶中的液体溶剂被缓慢地脱出,从而保证PI凝胶里的固体结构不会因为伴随的毛细作用而被挤压破碎。

两种PI气凝胶的合成与制备路线如图1所示。过量的BPDA二酐分别与两种含咪唑二胺4-APBI以及3-APBI反应首先在NMP中制得酰基封端的PAA溶液。然后加入OAPS交联剂反应制得PAA凝胶。在PAA凝胶中加入乙酸酐/吡啶脱水剂即可制得PI凝胶。将制得的PI凝胶经脱除NMP处理(乙醇反复处理)后置于超临界CO<sub>2</sub>反应釜中进行干燥,即可制得最终的PI气凝胶。实际制备过程中,会产生收缩。例如,线型PI气凝胶,如聚(均苯四甲酸二酐-二氨基二苯醚,PMDA-ODA)在制备过程中的尺寸收缩率可高达40%~80%<sup>[8]</sup>。本文在制备PI过程中采用了多官能团的OAPS进行交联反应,因此制备的PI凝胶具有三维网络结构,这使得其在超临界干燥过程中能够较好地抵抗由于毛细管力而造成的收缩。表1给出了两种PI气凝胶制备过程中的收缩率。可以看出,两种PI气凝胶的收缩率均<20%。

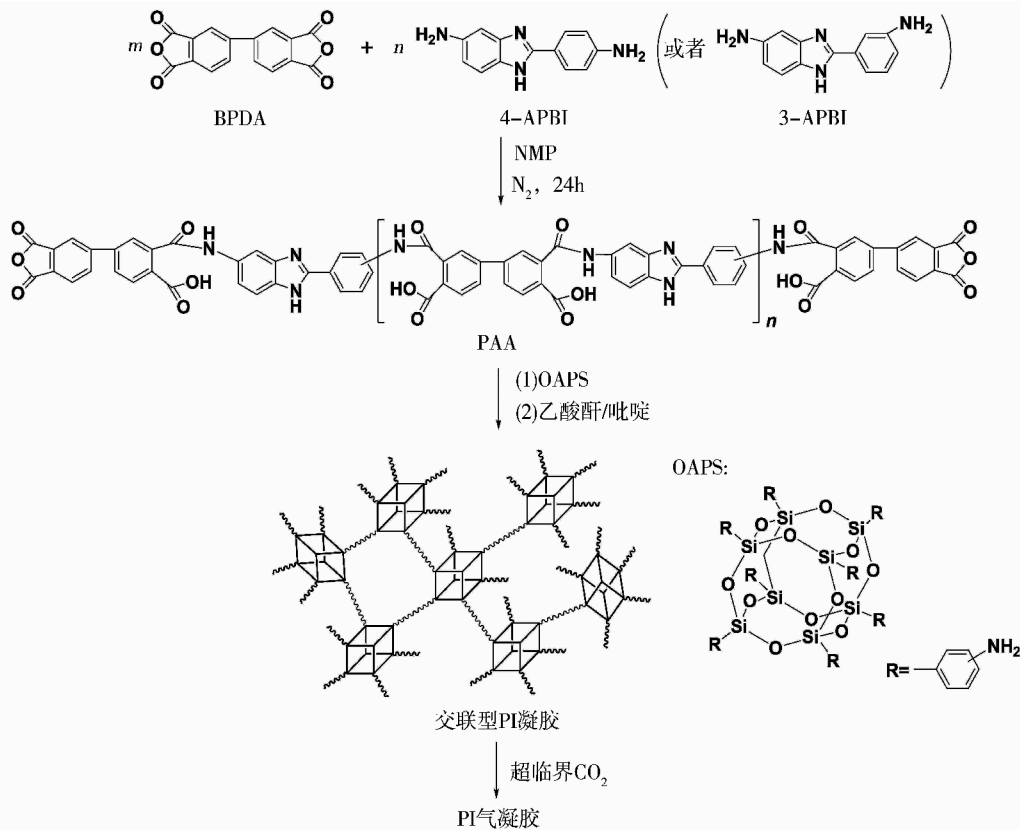


图1 PI气凝胶的制备工艺

Fig. 1 Synthesis procedure of PI aerogels

表1 PI气凝胶的性能表征

Tab. 1 Properties of PI aerogels

PIA	收缩率 /%	孔隙率 /%	$\rho_b$ / $g \cdot cm^{-3}$	表面积 / $m^2 \cdot g^{-1}$	$T_d^5$ / $^{\circ}C$	$T_g$ / $^{\circ}C$	压缩模量 / $MPa$	压缩强度(10% 应变)/ $MPa$
PIA-1	17.7	92	0.105	693	553	364	18.65	0.25
PIA-2	14.2	72	0.080	302	533	360	2.29	0.19

PI气凝胶的ATR-FTIR谱图如图2所示。

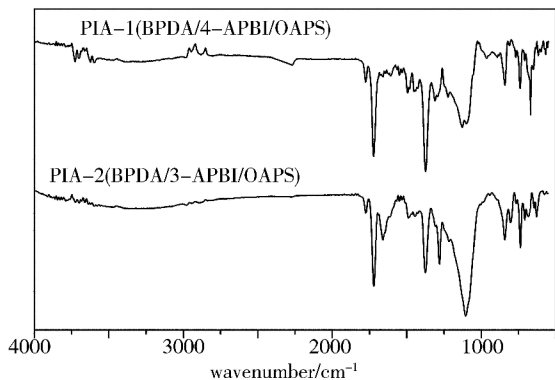


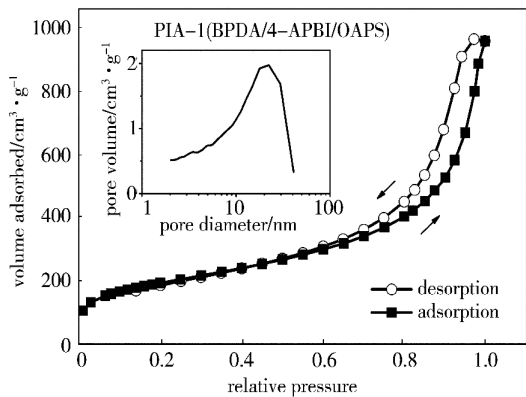
图2 PI气凝胶的衰减全反射红外光谱

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of PI aerogels

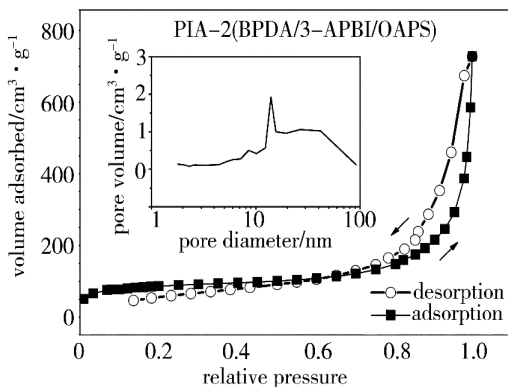
可以看出,酰亚胺环位于 $1778\text{ cm}^{-1}$ (酰亚胺环羰基不对称伸缩振动)、 $1722\text{ cm}^{-1}$ (酰亚胺环羰基对

称伸缩振动)、 $1377\text{ cm}^{-1}$ (酰亚胺环C—N键伸缩振动)以及 $736\text{ cm}^{-1}$ (酰亚胺环羰基面外弯曲振动)的特征吸收峰均可准确指认。同时,PAA的酰胺键特征吸收峰(位于 $3500\text{ cm}^{-1}$ 左右的酰胺键N—H伸缩振动峰以及位于 $1640\text{ cm}^{-1}$ 左右的酰胺键羰基伸缩振动峰)在谱图中完全消失,表明PI亚胺化基本完全。

PI气凝胶的 $N_2$ 吸附等温曲线与泡孔孔径分布曲线如图3所示。可以看出,在相对压力超过0.9时,两种气凝胶样品的吸附体积均快速增大。而窄的吸附-解吸附循环曲线表明在气凝胶中同时存在介孔与大孔结构。泡孔孔径分布测试表明,PI气凝胶具有介孔/大孔结构,而且其泡孔孔径分布较宽,泡孔最可几孔径分别为 $22\text{ nm}$ (PIA-1)与 $14\text{ nm}$ (PIA-2)。



(a) PIA-1



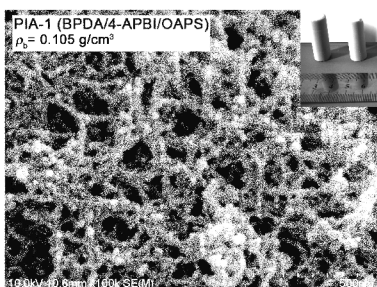
(b) PIA-2

图3 PI气凝胶的N<sub>2</sub>吸附等温曲线与泡孔孔径分布曲线

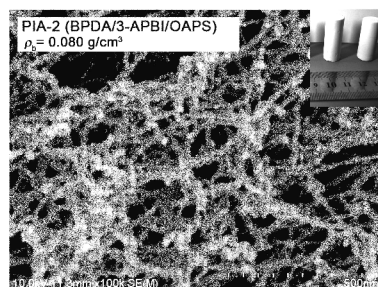
Fig. 3 N<sub>2</sub>-sorption isotherms and pore size distributions plots (inserted) of PI aerogels

图4给出了两种PI气凝胶的SEM图像。可以看出,两种PI气凝胶具有类似的微观结构,均呈现出

纳米球串状,空气填充在纳米纤维与颗粒间。这种结构赋予了PI气凝胶很低的密度。



(a) PIA-1



(b) PIA-2

图4 PI气凝胶的SEM图像

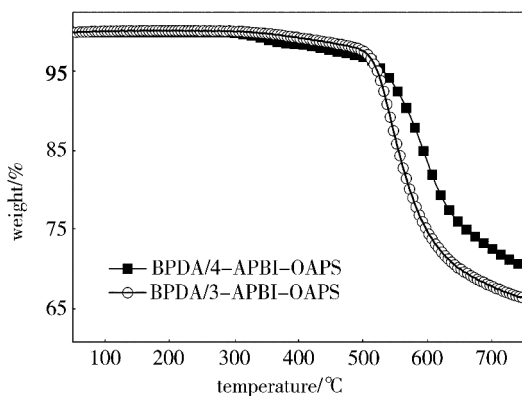
Fig. 4 SEM micrograph of PI aerogels

从表1可以看出,PIA-1的BET表面积较PIA-2高出一倍多。本文中,PIA-1采用了4-APBI单体,其刚性要高于间位取代的3-APBI。而文献中报道,刚性单体制备的PI气凝胶的收缩率一般要高于柔性单体制备的。结构相对刚性的PIA-1的收缩率(17.7%)高于PIA-2(14.2%),造成PIA-1的密度高于PIA-2。PIA-2的孔隙率远低于PIA-1。这可

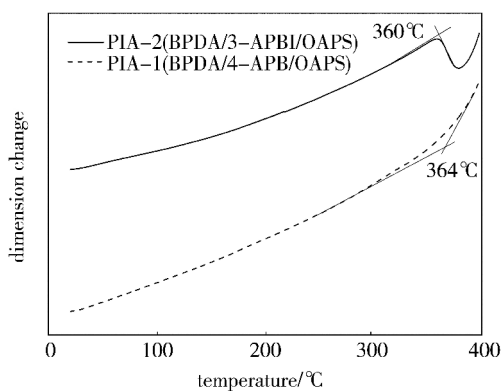
能是由于PIA-2湿凝胶在超临界干燥过程中由于其分子结构的柔顺性相对较高,造成其网络结构抵御毛细管力的作用下降,因此有可能部分地发生了坍塌或发生贯通(图3),PIA-2的孔径分布比PIA-1宽得多,表明其内部结构中大孔结构的比例较高。

## 2.2 耐热性能

图5为PI气凝胶的TGA与TMA曲线。



(a) TGA 曲线



(b) TMA 曲线

图5 PIA的TGA和TMA曲线

Fig. 5 TGA curves and TMA curves of PI aerogels

由 TGA 曲线可以看出,制备的两种 PI 气凝胶在 400℃ 之前没有出现明显的热失重,表明其亚胺化反应较为完全,而且 NMP 溶剂也基本去除干净。两种 PI 气凝胶均具有良好的热稳定性,其  $T_d^5$  值超过了 530℃。相比之下,结构更为刚性的 PIA-1 的  $T_d^5$  值 (553℃) 较 PIA-2 高 20℃。PIA-1 在 750℃ 时的残重率为 70.3%, 较 PIA-2 高 4%。由图 6 所示的 TMA 曲线可以看出,两种 PIA 气凝胶在测试过程中表现出了不同的尺寸变化行为。结构相对较为柔顺的 PIA-2 在加热过程中,当温度超过  $T_g$  (360℃) 时明显表现出了收缩行为,而 PIA-1 在加热过程中其尺寸变化相对较小,只是在温度达到  $T_g$  (364℃) 以后,其尺寸变化趋势才趋于明显,这与 PIA-1 结构较强的刚性有关。

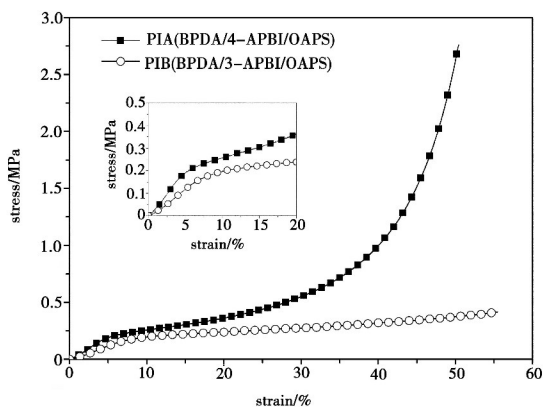


图 6 PI 气凝胶的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain plots of PI aerogels

### 2.3 压缩性能

制备的 PI 气凝胶外观上具有良好的柔韧性。两种 PI 气凝胶均可以进行弯折而不会发生断裂。由图 4 可以看出,相互贯通的纳米纤维结构可赋予 PI 气凝胶良好的压缩性能。图 6 给出了两种 PIA 气凝胶的应力-应变曲线。

从表 1 可以看出,PIA-1 在应变达到 50% 时发生屈服,而 PIA-2 在应变达到 55% 时仍未屈服。按照应力-应变曲线的初始阶段 (10% 应变) 测得的 PIA-1 的压缩强度与模量分别为 0.25 和 18.65 MPa, 均高于 PIA-2 的 0.19 和 2.29 MPa。PIA-1 的密度高于 PIA-2, 因此表现出了更高的模量。本文制备的 PI 气凝胶的压缩模量和强度与文献 [6] 报道的基于 BPDA、4,4'-二氨基二苯醚 (ODA)、2,2'-二甲

基-4,4'-二氨基联苯 (DMBZ) 以及 OAPS 的 PI 气凝胶较为类似,但明显低于由更为刚性的对苯二胺 (PPDA) 制备的 PI 气凝胶。

### 3 结论

采用 BPDA 分别与两种含咪唑二胺单体 4-APBI 和 3-APBI 以及多氨基 POSS 制备了两种 PI 气凝胶 PIA-1 和 PIA-2。研究表明,刚性的苯并咪唑环赋予了气凝胶良好的耐热稳定性,  $T_g$  超过了 350℃,  $T_d^5$  超过了 530℃。同时,三维交联的分子结构赋予了 PI 气凝胶良好的压缩性能以及低收缩率。相比之下,采用刚性 PIA-1 气凝胶较 PIA-2 气凝胶具有更为优异的综合性能,其中孔隙率为 92%, BET 表面积为 693  $m^2/g$ , 压缩模量为 18.6 MPa, 10% 应变的压缩强度为 0.25 MPa。上述优良特性使得 PI 气凝胶在航空航天防隔热领域有望具有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] Pierre A C. History of aerogels // Aegerter M A, Leventis N, Koebel M (eds). Aerogels handbook [M]. Springer Science + Business Media: New York, 2011: 3-18
- [2] Jones S M. Aerogel: space exploration applications [J]. J Sol-Gel Sci. Technol., 2006, 40: 351-357
- [3] Guo H Q, Meador M A B, McCorkle L, et al. Polyimide aerogels cross-linked through amine functionalized polyoligomeric silsesquioxane [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3: 546-552
- [4] Meador M A B, Malow E J, Silva R, et al. Mechanically strong, flexible polyimide aerogels cross-linked with aromatic triamine [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4: 536-544
- [5] 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 [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4: 5422-5429
- [6] Meador M A B, Wright S, Sandberg A, et al. Low dielectric polyimide aerogels as substrates for lightweight patch antennas. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4: 6346-6353
- [7] Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies [J]. Nature, 1931, 127: 741
- [8] Rhine W, Wang J, Beggs R. Polyimide aerogels, carbon aerogels, and metal carbide aerogels and methods of making same [P]. US Patent 7074880, 2006-7-11

(编辑 吴坚)