

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.025

聚酰亚胺气凝胶的制备及其功能化改性研究进展

卓龙海^{1,2,3}, 沈东^{1,2,3}, 谢璠^{1,2,3}, 侯鹏飞^{1,2,3}, 蔡亚玲^{1,2,3}

(1. 陕西科技大学, 轻工助剂化学与技术协同创新中心, 西安 710021; 2. 陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710021;
3. 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: 围绕当前聚酰亚胺气凝胶研究热点, 综述了聚酰亚胺气凝胶的功能化改性研究及其应用研究现状, 主要从隔热、吸附、过滤、电磁屏蔽、传感五个领域介绍了聚酰亚胺气凝胶的功能化改性研究进展, 简述了聚酰亚胺气凝胶不同的功能化改性方法, 分析了影响其性能的关键因素, 并针对当前聚酰亚胺气凝胶研究中存在的问题, 提出聚酰亚胺气凝胶的未来研究工作应集中在增强改性、功能化改性、环境友好性三个方面。

关键词: 聚酰亚胺; 气凝胶; 性能增强; 进展

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0143-06

Progress in the Preparation of Polyimide Aerogels and Their Functionalized Modification

Zhuo Longhai^{1,2,3}, Shen Dong^{1,2,3}, Xie Fan^{1,2,3}, Gou Pengfei^{1,2,3}, Cai Yaling^{1,2,3}

(1. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Focused on the current research hotspots of polyimide aerogel, the functionalization modification research of polyimide aerogel and its application research status were reviewed. The functionalization modification research progress of polyimide aerogel mainly from five fields was introduced: heat insulation, adsorption, filtration, electromagnetic shielding and sensing. Different functionalization modification methods of polyimide aerogel were briefly described, the key factors affecting its performance was analyzed. In view of the current problems in the research of polyimide aerogels, it was pointed out that the future research work of polyimide aerogels should focus on three aspects: enhancement modification, functionalization modification and environmental friendliness.

Keywords: polyimide; aerogel; performance enhancement; progress

聚酰亚胺(PI)^[1]是指分子主链上具有酰亚胺环的一类高分子聚合物,其分子主链主要由刚性的五元杂环与芳环构成。独特的分子链结构使得PI分子链刚性很大,加之芳杂环的高共轭效应使分子链间作用力增强,进而赋予PI以高力学性能、耐高/低温、耐腐蚀、耐辐照、低热膨胀系数、低介电常数等特性,广泛应用于航空、航天、微电子、纳米、液晶、分离膜、激光等高科技领域^[2-6]。

气凝胶^[7-9]是一类具有独特多孔微结构的固态材料,一经问世便引起了研究人员的广泛关注。大量的多孔微结构赋予气凝胶以低折射率、低热导率、低介电常数、低密度、高比表面积等特性,使其在保温隔热、催化载体、化学吸附和电

气等方面具有广泛应用^[10-12]。

受气凝胶材料启发,近年来研究人员采用PI构建气凝胶材料,在保持PI自身优异综合性能的基础上赋予其低导热系数、低声阻抗、低密度以及比表面积等特性,在航空航天、电子通讯、隔热阻燃、吸附清洁、吸音等领域都有绝佳的应用前景^[13-17]。笔者主要对PI气凝胶的制备、功能化改性及应用进行了论述,综述了目前PI气凝胶功能材料的研究进展,并对其未来研究方向进行了展望。

1 PI气凝胶的制备及增强改性

1.1 PI气凝胶的制备

PI一般采用两步法^[18-21]进行制备,即先由二胺和二酐反

基金项目: 国家自然科学基金项目(52003145),陕西省教育厅重点项目(21JY003)

通信作者: 卓龙海,副教授,主要研究方向为功能型聚酰亚胺复合材料

收稿日期: 2022-08-05

引用格式: 卓龙海,沈东,谢璠,等.聚酰亚胺气凝胶的制备及其功能化改性研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(10):143-148.

Zhuo Longhai, Shen Dong, Xie Fan, et al. Progress in the preparation of polyimide aerogels and their functionalized modification[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 143-148.

应得到前驱体聚酰胺酸,然后通过化学亚胺法或者热亚胺法得到PI。在PI树脂合成的基础上制备PI气凝胶,其关键在于多孔结构的构筑。PI气凝胶的制备方法主要包括两大类:PI湿凝胶超临界CO₂干燥法、前驱体冷冻干燥而后热亚胺化法。

(1) PI湿凝胶超临界CO₂干燥法。

超临界CO₂干燥法是指先制备前驱体聚酰胺酸溶液,加入乙酸酐、吡啶(或三乙胺)使聚酰胺酸脱水环化得PI湿凝胶。然后,将湿凝胶内部溶剂置换为乙醇,再使用超临界CO₂使其充分干燥,最终得到PI气凝胶^[22]。超临界CO₂干燥法制备PI气凝胶可以使其保持结构完整性且尺寸收缩小。但是,超临界CO₂干燥法存在设备要求高、能耗高、有机溶剂使用量大等问题。

(2) 前驱体冷冻干燥而后热亚胺化法。

使用冷冻干燥法制备PI气凝胶,首先需要制备前驱体聚酰胺酸水溶液,然后通过冷冻、冷冻干燥,得到聚酰胺酸气凝胶,最后通过热亚胺化使其转变为PI气凝胶^[23]。与超临界CO₂干燥法相比,前驱体冷冻干燥而后热亚胺化法具有简单、高效、设备要求低、适用范围广且环境友好的优点。已成为PI气凝胶制备的主流方法。

1.2 PI气凝胶的增强改性

采用前驱体冷冻干燥而后热亚胺化法制备PI气凝胶,由于冷冻干燥过程中毛细管压力过大,再加上凝胶自身骨架强度不足,在制备过程中容易出现骨架坍塌、体积收缩过大等问题,并影响最终产品质量^[24]。针对这一问题,研究人员对PI气凝胶的增强改性进行了大量研究。

目前,气凝胶的增强改性主要有两种方法:1)在树脂基体中引入增强填料,通过填料与树脂形成类“钢筋-混凝土”结构提升气凝胶骨架强度;2)在PI分子链间引入交联结构,促进分子链间的相互支撑,从而有效提升气凝胶骨架强度。

(1) 填料增强法。

目前,研究人员使用的增强填料可分为有机填料和无机填料两种。其中,无机填料一般需要先进行功能化改性,以增强其与PI基体的界面结合。

卓龙海等前期采用芳纶纳米纤维(ANFs)^[25]和甲基纤维素(MC)^[26]两种有机填料对PI气凝胶进行了骨架增强。结果表明,ANFs添加量仅从0增加至4%,复合气凝胶的密度由0.070 g/cm³降低至0.054 g/cm³,体积收缩率从62.88%降至52.46%;当MC的添加质量从1%增加至6%,复合气凝胶的体积收缩率可从60.11%降至44.88%。此外,压缩试验表明,添加不同填料都可使复合气凝胶的力学性能随填料添加量增加而增强。

章玲等^[27]使用酸化碳纳米纤维(a-CNF)作为增强材料,采用溶胶-凝胶方式成型,运用冷冻干燥技术制备PI复合气凝胶。a-CNF的加入,增强了气凝胶的骨架强度,提高了气凝胶的尺寸稳定性,削弱了气凝胶在冷冻干燥过程中受到的毛细管作用。所得复合气凝胶的体积收缩率从45.52%降至

35.32%,密度也随之从0.084 g/cm³降至0.069 g/cm³,并且气凝胶孔洞分布呈现出增大、增宽的趋势。

(2) 化学交联增强法。

研究人员常通过在PI分子链间引入交联结构的方式对PI气凝胶进行增强改性。目前,常用的交联剂主要有多元胺与功能化第三组分两大类。例如,Cheng等^[28]以1,3,5-三氨基苯氧基苯为交联剂,以二甲基亚砜为溶剂,使用定向冷冻技术制备了共价交联PI气凝胶。利用二甲基亚砜良好的溶解性,将化学亚胺化过程与共价交联结构同时进行制备PI气凝胶,协同降低了气凝胶的体积收缩。研究发现,随着交联度的增加,无论是化学亚胺化还是热亚胺化,收缩都得到很大程度的抑制,化学亚胺化PI-10气凝胶的体积收缩率可低至3.1%。极低的体积收缩率使得气凝胶拥有超低密度(6.1 mg/cm³)和超高孔隙率(99.57%),此外,交联剂的加入也提高了气凝胶的力学性能,所制备的气凝胶可承受2 000倍自身重量的重物。

Zhang等^[29]采用逐步化学液相沉积法将氨基改性的聚乙烯基硅氧烷(PVPMS)的弹性网络结构引入到PI气凝胶中,制备了具有双交联网络结构的PI-PVPMS复合气凝胶。该复合气凝胶的骨架主要由PVPMS的共价键和网络结构支撑,而不仅限于PI链间的范德华力和物理缠结作用,有效地增加了PI分子链间的相互支撑作用,使气凝胶骨架结构更加稳定。结果表明,复合气凝胶的体积收缩率低至17%,有效提升了压缩回弹性。

综上所述,引入增强填料、化学交联结构是提升PI气凝胶产品质量与强度的有效方法,有助于促进PI气凝胶在高科技领域的应用。以PI气凝胶为基体引入功能化组分是赋予PI气凝胶功能性的重要手段,研究人员围绕PI气凝胶功能化改性开展了大量富有成效的研究工作。

2 PI气凝胶的功能化改性及应用

2.1 隔热性能

随着科技的快速发展,航空航天、能源、微电子、化工等高科技领域对材料性能的要求也越来越高,迫切需要高性能隔热材料用于高温保护、降低能源损耗等方面。PI气凝胶结合了PI树脂和气凝胶材料的性能优势,具有优异的力学性能、热稳定性、耐热性、高孔隙率、高比表面积等特性,在高温环境下的隔热领域具有广阔的应用前景。

Zhao等^[30]通过3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)功能化的黏土埃洛石纳米管(FHal)作为无机增强相并均匀地嵌入PI(PI)气凝胶中,成功地合成了一种新型的PI/FHal复合气凝胶。结果表明,具有高长径比的FHal与PI相互作用,形成三维网络结构。使得PI/FHal复合气凝胶具有低体积收缩率(21.9%)、低体积密度(71.464 mg/cm³)、低热导率[39.18 mW/(m·K)]、高热稳定性(520℃以上开始分解)和优良的力学性能(1.14 MPa,是纯PI气凝胶的2.62倍)。通过加热试验测试复合气凝胶隔热性能,将医用棉置于酒精灯加热的铝板上,10 s后发生大面积燃烧,但将医用棉置于4 mm的PI/

FHal复合气凝胶上加热 150 s 仍未发生明显灼烧现象。

Xue 等^[31]采用绿色环保冷冻干燥法制备了层状双氢氧化物(LDH)-氧化石墨烯(GO)协同增强 PI 气凝胶。通过与 GO 的静电相互作用,LDH 可以均匀分散在水溶液中,从而使其均匀分散在 PI 基体中。得益于两种纳米片与 PI 之间的相互作用,PI/LDH-GO(PLG)复合气凝胶具有超低密度 $[(52 \pm 3.6) \text{ mg/cm}^3]$ 、高压弹性模量 $[(26 \pm 1.8) \text{ MPa}]$ 和低热导率 $[(36 \pm 1.7) \text{ mW/(m} \cdot \text{K)}]$ 的特性。PLG 复合气凝胶导热系数随温度上升而缓慢上升,但即使在 300℃ 下,导热系数也处于较低水平 $[(65 \pm 1.4) \text{ mW/(m} \cdot \text{K)}]$ 。低导热性使 PLG 复合气凝胶具有红外隐身的潜力,优异的隔热性能使其可以在酒精灯的长时间加热后顶部保持在 150℃ 以下。

刘拓等^[32]使用冷冻干燥和热亚胺化工艺制备 PI 气凝胶,通过改变 PI 气凝胶的固含量,探究固含量对 PI 气凝胶性能的影响。结果表明,随着固含量的增加,气凝胶的孔径越小,尺寸稳定性越好,所得的 PI 气凝胶在密度为 44 mg/cm^3 ,热导率低至 $30.9 \text{ mW/(m} \cdot \text{K)}$,体积收缩率也只有 45.7%。

Zhang 等^[33]以 ANFs 和水溶性聚酰胺酸盐为原料,采用超高速剪切共混、冷冻干燥和高温亚胺化工艺制备超轻 PI/ANFs 复合气凝胶。在不添加任何分散剂的情况下,聚酰胺酸盐通过氢键相互作用,极大地抑制了 ANFs 的聚集。均匀的 ANFs 骨架可以降低低浓度聚酰胺酸盐在亚胺化过程中的收缩率。这种协同作用使得 PI/ANFs 复合气凝胶具有多孔结构和超低密度 (5.18 mg/cm^3) ,表现出良好的弹性、抗疲劳性能(1 000 次压缩循环)、较高的热分解温度(470℃)和超低的热导率 $[(28.6 \pm 0.53) \text{ mW/(m} \cdot \text{K)}]$,低热导率和低密度使得 PI/ANFs 复合气凝胶在 185℃ 的热平台上加热 30 min 后表面温度低至 52℃,并且在停止加热后迅速降至室温。

上述研究工作表明,PI 气凝胶的隔热性能主要受内部多孔结构的影响,调节孔道结构、提升孔隙率、降低密度是降低气凝胶热导率、提升其隔热性能的有效手段。通过在 PI 气凝胶中引入不同填料,在增强气凝胶骨架的同时调整其内部微观结构,并构建出隔热性能优异的 PI 气凝胶材料。一般说来,气凝胶孔道结构规整性越高、密度越低,其热导率越低(即隔热性能越好,见表 1)。

表 1 复合气凝胶的部分性质

特性气凝胶	体积收缩率变化/%	密度/ ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)	热导率/ [$\text{mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]
PI/FHal ^[30]	40.2 ~ 21.9	71.46	39.18
PI/LDH-GO ^[31]	47 ~ 29	52±3.6	36±1.7
PI ^[32]	75.9 ~ 45.7	44	30.9
PI/ANFs ^[33]	22.5 ~ 11.1	5.18	28.6±0.53

2.2 油水分离性能

人们生产生活排放物 and 大型海上事故导致了河流和海洋严重的油污,威胁着自然界中生命和人类的生存。为此,研究人员提出使用具有多功能、低密度、高孔隙率等特性的气凝胶来解决这一问题,例如聚合物气凝胶^[34-36]、二氧化硅气凝胶^[37-38]、石墨烯气凝胶^[39-41]、碳纳米管气凝胶^[42-44]、碳纳

米管气凝胶^[45-46]等。其中,PI 气凝胶具有优异的热稳定性、化学稳定性、力学性能等,是目前综合性能最优的聚合物气凝胶之一,可用于严苛环境下的油水分离。

Zhang 等^[47]使用多巴胺功能化的碳纳米管作为交联剂,通过“接枝”的方法将高分子链原位接枝到碳纳米管表面,从而制备了轻质、高强度和超疏水的 PI 复合气凝胶。将碳纳米管作为二次反应平台,在气凝胶表面接枝十八烷基胺,从而赋予了 PI/碳纳米管复合气凝胶超疏水性和亲油性,水接触角高达 151°,油水分离效果明显,最大吸油能力为 447%。更重要的是,复合气凝胶在长时间的强酸/碱或高温处理后,依然表现出稳定的疏水和亲油性能,这使其在解决恶劣环境下的实际油水分离问题方面有很广泛的应用前景。

Shen 等^[48]以 PI 纳米纤维为原料,通过冷冻干燥工艺和溶剂-蒸汽处理制备了具有三维结构和可调孔隙度的超弹性、坚固的 PI 纳米纤维基气凝胶(PI-NFAs)。用三氯甲基硅烷(TCMS)对多孔 PI-NFAs 进行改性,在 PI 纳米纤维表面生成硅纳米丝(SiNFs),将 PI-NFAs 转化为超疏水材料,水接触角达到 151.7°,并具有超低密度($< 10.0 \text{ mg/m}^3$),高孔隙率($> 99.0\%$),在 80% 的压缩应变下快速恢复。含 SiNFs 涂层的 PI-NFAs 也能收集广泛的油性溶剂,其吸附能力可达自身重量的 159 倍。表面活性剂稳定的油包水乳液还可以在重力的驱动下有效分离(分离效率高达 100%),使其在开发节能吸附技术方面有很大的应用前景。

PI 气凝胶具有典型的高比表面积特性,其独特的轻质多孔结构为其在油水分离领域的使用奠定了基础。通过上述研究可以发现,对 PI 气凝胶进行亲油改性,可赋予其在油水混合物中快速吸油能力,进而实现高效油水分离。

2.3 电磁屏蔽性能

随着电磁波的广泛应用,电磁污染问题逐渐引起人们的广泛关注,开发高性能电磁屏蔽材料成为目前材料科学研究的一大热点。PI 气凝胶由于其出色的耐热性能、力学性能、低密度以及独特的多孔微观结构,引起了电磁屏蔽材料研究人员的广泛关注。

Miao 等^[49]通过单向冷冻、冷冻干燥和热亚胺化工艺制备了具有各向异性热导率、电导率和电磁干扰(EMI)屏蔽性能的 PI/多壁碳纳米管(MWCNTs)复合气凝胶。通过添加 MWCNTs,降低了 PI 气凝胶的体积收缩率,增强了力学性能。通过单向冷冻技术所制备复合气凝胶沿冻结方向呈“蜂窝状”结构,而垂直于冻结方向呈典型的通道状孔结构。这种典型结构使 PI/MWCNTs 复合气凝胶在不同方向上的导热、导电和电磁干扰屏蔽等性能具有明显的各向异性。水平方向的电磁屏蔽效能明显高于垂直方向,达到了 280.5 ~ 502 $\text{dB} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ 。

Yu 等^[50]同样使用了单向冷冻工艺,制备了具有各向异性导电性、电磁干扰屏蔽性能、压缩性能的 PI/石墨烯复合气凝胶。该复合气凝胶在密度低至 0.076 g/cm^3 的情况下,电磁干扰屏蔽效能高达(26.1 ~ 28.8) dB。研究又发现,当石墨烯

含量较少时,无法在气凝胶中形成有效的导电网络,电磁屏蔽性能较低,随着石墨烯含量的增加,电磁屏蔽性能随之提高。当石墨烯含量为13%时,其特定电磁干扰屏蔽效能值可达到(1 373 ~ 1 518) dB·cm²/g。然而,随着石墨烯含量的增加,复合气凝胶的力学性能先增大后减小,这是由于添加过量的石墨烯会导致气凝胶变脆,从而影响力学性能。

PI气凝胶电磁屏蔽材料是通过在气凝胶基体中加入导电填料并形成导电通路,从而赋予其电磁屏蔽性能。一般来说,复合气凝胶的电磁屏蔽性能与其填料添加量正相关,即添加量越多,电磁屏蔽性能越好,但过多的填料会使得复合气凝胶力学性能明显变差。如何解决复合气凝胶电磁屏蔽性能与力学性能之间的“trade-off”效应,通过低负载量的填料赋予PI气凝胶更加优异的电磁屏蔽性能,在PI气凝胶电磁屏蔽研究中备受关注。

2.4 过滤性能

20世纪以来,现代工业飞速发展,大量工厂拔地而起,在改善人们生活的同时,也产生了严重大气污染问题,对公众的身体健康构成了严重威胁。从源头上使用过滤材料减少颗粒污染物(PMs)的排放是解决这一问题的重要途径。PI气凝胶作为超轻固体材料,具有极高的孔隙率、高比表面积、低导热系数等优异性能,在开发高性能过滤材料方面有巨大潜力。

Qiao等^[51]在研究和开发用于过滤的PI气凝胶材料方面做了大量工作。他们通过相分离法将聚偏氟乙烯引入交联PI的三维网络结构中,制备PI/聚偏氟乙烯复合气凝胶。通过调节聚偏氟乙烯的添加量,实现了对气凝胶多孔结构的有效控制,从而大大提高了复合气凝胶的透气性和过滤性能,对PM_{2.5}的过滤效率可达到99.8%(见表2)。此外,聚偏氟乙烯的加入不仅可以调节复合气凝胶的孔径,而且显著提高了气凝胶的疏水性,水接触角达到150°,吸水率低至2.2%,这有利于该复合气凝胶应用在潮湿环境下的过滤领域。

表2 复合气凝胶的过滤性能^[51]

样品	孔隙率/%	压降/kPa	过滤效率/%
PI	87.5	8.5	99.5
PIF-25	90.0	4.2	99.8
PIF-35	92.2	2.5	99.8

此外,该课题组还将静电纺PI纳米纤维前驱体均匀分散于水中,以三乙胺作为交联剂,成功制备了PI纳米纤维气凝胶^[52]。该气凝胶具有优异的力学性能和高弹性,在50%应变下最大压应力为7.03 kPa。此外,还具有极高的孔隙率(98.4%)和分级多孔结构,这使其对PM_{2.5}的过滤效率高达99.83%,而且压降低于相应的纳米纤维膜材料。

Li等^[53]使用聚四氟乙烯-聚酰胺酰亚胺(PTFE-PAI)复合纳米纤维和PI纳米纤维混合构建复合纳米纤维气凝胶(NAs)。对NAs的过滤性能探究发现,当纤维固含量由0.5%提高到2.0%时,孔隙率由98.52%降低到96.17%,压降由180 Pa增大到440 Pa,对PM_{2.0}的过滤效率从99.34%增长

99.98%。其中,当固含量为1.0%时,过滤效率为99.96%,压降为220 Pa,最符合过滤材料高效率、低压降的要求。

气凝胶材料过滤,其本质上是通过其内部的多孔结构实现对PMs的多重物理拦截。气凝胶的孔径大小、孔隙率等是影响其过滤性能的关键,研究人员通常通过调控PI气凝胶内部孔道结构使其在拦截PMs的同时减小对空气流动的阻碍,并最终实现高效低阻过滤。

2.5 传感性能

随着5G网络的飞速发展,工业生产的发展趋于小型化、过程自动化,高性能传感器的应用将会越来越广泛。其中,聚合物传感器具有低成本、易加工、高灵敏性等优点,是开发高性能传感器的研究热点。PI气凝胶具有耐腐蚀、耐辐照、耐高/低温等特性,是制备用于严苛条件下聚合物基压力传感器的理想基体材料。

Liu等^[54]选用具有优异导电性、丰富的表面官能团以及良好的亲水性的2D过渡金属碳化物Ti₃C₂X MXene,通过冷冻干燥和热酰亚胺化工艺制备了PI纳米纤维/MXene复合气凝胶。该气凝胶具有特殊的“层-支柱”结构,表现出极低密度(9.98 mg/cm³)、在-50℃至250℃的宽温度范围内保持稳定的弹性、超循环可压缩性和稳定的循环力学性能。这些优异的性能使复合气凝胶具有出色的传感性能,包括50%~90%应变的宽传感范围(对应于0.01~85.21 kPa),超过1 000次循环的良好抗疲劳性,在高/低温环境中出色的压阻传感稳定性和再现性。

Xu等^[55]采用双向冷冻技术设计和制造了具有独特蜂窝状结构的超弹性高压敏PI/还原氧化石墨烯(rGO)气凝胶传感器。这种独特的大纵横比蜂窝状结构由排列整齐的薄层和相互连接的桥组成。排列的层和桥的结合使气凝胶传感器具有高弹性、高压力灵敏度(1.33/kPa)、超低的检测极限(3 Pa)、宽检测范围(80%应变,59 kPa)、快速响应时间(60 ms)和循环(超过1 000次循环)中优异的结构稳定性。值得一提的是,该气凝胶传感器在50,100和200℃的空气中保持稳定的压阻性能,这意味着该复合气凝胶可在高温环境下长期使用。

陈晓玉^[56]以聚酰亚胺纳米纤维(PINF)为基体,MXene为导电填料,通过冷冻干燥和热酰亚胺化工艺制备了具有特殊分层孔结构的PINF/MXene复合气凝胶。所得的复合气凝胶展现出超低的密度、良好的耐高/低温性和高达90%的压缩恢复性。该复合气凝胶作为压力传感器,具有超宽的响应范围(90%应变,85.21 kPa),超低的检测极限(0.5%,0.01 kPa),良好的耐疲劳性(1 000循环)和响应稳定性。其在-196~150℃的温度范围内依旧具有稳定的响应性,表现出在极端高-低温环境中的应用潜力。

以柔性PI气凝胶为基体,添加导电填料,制备PI复合气凝胶,当复合气凝胶受到外力作用时,气凝胶内部导电网络发生变化,导致电阻率发生可检测的波动,从而表现出传感性能。控制导电填料的添加量,一方面要保证导电网络的形

成,以赋予气凝胶传感性能;另一方面,保证填料的加入不会影响气凝胶的结构稳定性从而使其丧失多次循环传感能力。

3 结语

PI气凝胶兼具PI的优异综合性能与气凝胶的轻质特性,是目前综合性能最优的气凝胶材料之一,在隔热、吸附、过滤、传感等领域具有良好的应用前景。近年来,研究人员围绕PI气凝胶开展了大量富有成效的研究工作,但仍然面临诸多挑战。结合PI气凝胶的研究现状,未来PI气凝胶的研究可能将主要集中在以下三个方面:

(1)增强改性方面。尽管研究人员已围绕PI气凝胶的增强改性做了大量富有成效的研究工作,但关于其增强改性理论、骨架强度与PI气凝胶力学性能间的相关性、气凝胶微观结构调控及其对气凝胶力学性能的影响等方面的研究仍相对较少。进一步加强PI气凝胶的增强改性研究,构建出轻质高强的PI气凝胶材料仍将是后续研究的主要方向之一。

(2)功能化改性方面。PI气凝胶突出的综合性能使其可在严苛条件下长期使用,是高性能功能材料的理想基体。在PI气凝胶优异综合性能的基础上对其进行功能化改性,是进一步扩大其应用领域的有效手段。研究人员多采用引入第三组分的方式赋予PI气凝胶功能性,但第三组分的引入往往会显著影响PI气凝胶的性能(尤其是力学性能),低负载、高性能仍将长期成为PI气凝胶研究人员的追求目标。

(3)环境友好性方面。PI气凝胶的制备过程中通常会使用大量有机溶剂,由此带来的环境污染问题逐渐引起了研究人员的关注。如何开发新的PI气凝胶制备技术,有效减少其生产对环境带来的不利影响,仍然任重而道远。

参考文献

[1] Sroog C E. Progress in Polymer Science, 1991, 16(4): 561–694.
[2] 王磊,等.中国胶粘剂, 2022, 31(4): 6–10.
Wang Lei, et al. China Adhesives, 2022, 31(4): 6–10.
[3] 肖娴,等.高分子学报, 2022, 53(5): 505–513.
Xiao Xian, et al. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(5): 505–513.
[4] Kim J, et al. Sensors, 2021, 21(6). DOI.10.3390/s21061974.
[5] Xu S, et al. Journal of Membrane Science, 2021, 636: DOI.10.1016/j.memsci.2021.119534.
[6] Li Z, et al. Optical Fiber Technology, 2021, 66. DOI.10.1016/j.yofte.2021.102635.
[7] Mazrouei-Sebdani Z, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 562. DOI.10.1016/j.jnoncrysol.2021.120770.
[8] Adhikary S K, et al. Energy and Buildings, 2021, 245. DOI.10.1016/j.enbuild.2021.111058.
[9] Chen Y, et al. Nano Today, 2021, 38. DOI.10.1016/j.nantod.2021.101204.
[10] 冉灵伟,等.河南城建学院学报, 2022, 31(3): 71–76.
Ran Lingwei, et al. Journal of Henan University of Urban Construction, 2022, 31(3): 71–76.

[11] Jabbari-Gargari A, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 323. DOI.10.1016/j.micromeso.2021.111220.
[12] Rong N, et al. Separation and Purification Technology, 2021, 274. DOI.10.1016/j.seppur.2021.119120.
[13] Ma S, et al. Chemical Engineering Journal, 2022, 431. DOI.10.1016/j.ccej.2021.134047.
[14] Zhang Y, et al. Nanomaterials, 2021, 11(8). DOI.org/10.3390/nano11081886.
[15] Tafreshi O A, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(13): 5 088–5 108.
[16] Gao Y, et al. Polymers, 2022, 14(3). DOI.10.3390/polym14030359.
[17] Song S, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 109: 404–412.
[18] Li M, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(8): 10 416–10 427.
[19] Huang H, et al. Chemical Engineering Journal, 2022, 441. DOI.10.1016/j.ccej.2022.136032.
[20] Zhou Y, et al. Composites Part B: Engineering, 2021, 213. DOI.10.1016/j.compositesb.2021.108701.
[21] Xi S, et al. Journal of Porous Materials, 2021, 28(3): 717–725.
[22] Gao Y, et al. Polymer Bulletin, 2022. DOI.10.1007/s00289-022-04242-x.
[23] Zhang J, et al. Polymer, 2022, 245. DOI.10.1016/j.polymer.2022.124705.
[24] Zheng S, et al. Polymer Chemistry, 2022, 13(16): 2 375–2 382.
[25] 卓龙海,等.精细化工, 2022, 39(3): 480–487.
Zhuo Longhai, et al. Fine Chemicals, 2022, 39(3): 480–487.
[26] Zhuo L H, et al. Cellulose, 2020, 27(13): 7 677–7 689.
[27] 章玲,等.材料工程, 2022, 50(1): 125–131.
Zhang Ling, et al. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(1): 125–131.
[28] Cheng Y, et al. Nature Communications, 2021, 12(1): 1–12.
[29] Zhang Z, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 559. DOI.10.1016/j.jnoncrysol.2021.120679.
[30] Zhao F, et al. Applied Clay Science, 2021, 211. DOI.10.1016/j.clay.2021.106200.
[31] Xue T, et al. Composites Part B: Engineering, 2021, 219. DOI.10.1016/j.compositesb.2021.108963.
[32] 刘拓,等.功能材料, 2021, 52(10): 10 171–10 176.
Liu Tuo, et al. Journal of Functional Materials, 2021, 52(10): 10 171–10 176.
[33] Zhang X, et al. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(2): 804–816.
[34] 陈纤,等.合成纤维工业, 2021, 44(2): 38–42, 46.
Chen Xian, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2021, 44(2): 38–42, 46.
[35] Lv P, et al. Materials, 2021, 14(9). DOI.10.3390/ma14092350.

- [36] Bai Y, et al. *Applied Surface Science*, 2022, 578. DOI.10.1016/j.apsusc.2021.151993.
- [37] Iswar S, et al. *Acta Materialia*, 2021, 213. DOI.10.1016/j.actamat.2021.116959.
- [38] Peng F, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411. DOI.10.1016/j.ccej.2021.128402.
- [39] Zhao B, et al. *Carbon*, 2021, 176: 411–420.
- [40] 张伊帆,等. *功能材料*, 2022, 53(3):3 186–3 192.
Zhang Yifan, et al. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(3):3 186–3 192.
- [41] Liang L, et al. *ACS nano*, 2021, 15(4): 6 622–6 632.
- [42] Liang W, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2021. DOI.10.1016/j.jhazmat.2020.123718.
- [43] Wang J, et al. *Carbon*, 2021, 177: 181–188.
- [44] Zhu G, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10 (7): 2 397–2 408.
- [45] Ma Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(2): 900–907.
- [46] Liu Y, et al. *Advanced Fiber Materials*, 2022(4): 820–831.
- [47] Zhang D, et al. *Applied Surface Science*, 2021, 543. DOI.10.1016/j.apsusc.2020.148833.
- [48] Shen Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20 489–20 500.
- [49] Miao Z, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(44). DOI.org/10.1002/app.49357.
- [50] Yu Z, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(27): 30 990–31 001.
- [51] Qiao S, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(8). DOI.10.1002/mame.202000129.
- [52] Qiao S, et al. *J Hazard Mater*, 2021, 415. DOI.10.1016/j.jhazmat.2021.125739.
- [53] Li D, et al. *Nanomaterials*, 2020, 10(9). DOI.10.3390/nano10091806.
- [54] Liu H, et al. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(13). DOI.10.1002/adfm.202008006.
- [55] Xu Q, et al. *SC advances*, 2021, 11(19):11 760–11 770.
- [56] 陈晓玉. 聚酰亚胺基导电复合气凝胶的制备及压力传感特性研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
Chen Xiaoyu. Preparation and pressure sensing characteristics of polyimide based conductive composite aerogel[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021.

.....

(上接第142页)

- [42] Chao M, et al. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2012, 51(10):2 003–2 014.
- [43] Yao H Y, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, 82: 58–65.
- [44] Li Q, et al. *Polymers*, 2020, 12(1). DOI:10.3390/polym12010088.
- [45] Song Y, et al. *Dyes and Pigments*, 2022, 204. DOI:10.1016/j.dyepig.2022.110466.
- [46] Khaki D, et al. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(40):17 346–17 359.
- [47] 陈营,等. *材料导报*, 2019, 33(S1):491–494.
Chen Ying, et al. *Materials Reports*, 2019, 33(S1):491–494.
- [48] Tan H W, et al. *Dyes & Pigments*, 2017, 146:210–218.
- [49] Yu H X, et al. *Dyes and Pigments*, 2018, 158:97–103.
- [50] 周正勇. 新型嵌段聚酰亚胺的合成、结构及性能的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
Zhou Zhengyong. Study on synthesis, structure and properties of new-type block polyimide[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [51] 孙国华,等. *中国塑料*, 2021, 35(9):147–155.
Sun Guohua, et al. *China Plastics*, 2021, 35(9):147–155.