

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.003

三元共聚聚酰亚胺薄膜的制备与性能

宋苗慧, 孟伯玮, 梁兵, 龙佳朋

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘要: 以 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四甲酸酐(PMDA)为原料,通过改变 DDM 和 ODA 的物质的量比,制备了 DDM 含量(占整个二胺单体物质的量分数)分别为 0%,25%,50%,75% 的三元共聚聚酰亚胺薄膜,探究不同含量 DDM 的引入对聚酰亚胺薄膜物理力学性能的综合影响。结果表明,合成的聚酰亚胺材料已经完全亚胺化;随着 DDM 含量从 0% 增加到 75%,质量损失 5% 时分解温度从 357.6 °C 升高至 531.2 °C;引入 DDM 单体后聚酰亚胺薄膜在可见光(400~800 nm)范围内透过率均达到 85% 以上,此外由于 DDM 中亚甲基这一非极性基团的引入,使得聚酰亚胺薄膜的疏水性增强,接触角由未加 DDM 时的 66.9° 最高上升至 92.1°;DDM 的引入使得聚酰亚胺薄膜分子链中氢键的相互作用增强,在第三单体 DDM 含量为 50% 的条件下,薄膜的拉伸性能和导热性能最好,拉伸强度为 192.46 MPa,断裂伸长率为 10.23%,拉伸弹性模量为 3.83 GPa,热导率由未加 DDM 时的 0.348 W/(m·K) 升高至 0.399 W/(m·K),相比未加入 DDM 的聚酰亚胺分别提高了 48%,42%,56% 和 15%。综上分析,该三元共聚聚酰亚胺薄膜在力学、导热性和透明度等性能方面具有良好表现,可广泛应用于电子元件的散热与航天器防护等领域。

关键词: 聚酰亚胺薄膜;热导率;拉伸强度;透过率;力学性能

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0015-06

Preparation and properties of ternary copolyimide films

SONG Miaohui, MENG Bowei, LIANG Bing, LONG Jiapeng

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract : Using 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM), 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) and homophenyltetramethylene anhydride (PMDA) as raw materials, by changing the molar ratio of DDM and ODA, ternary copolyimide films containing different DDM contents with 0%, 25%, 50% and 75% (DDM content is mole fraction of DDM in diamine monomers) were prepared. The comprehensive influences of DDM content on physical and mechanical properties of the polyimide films were investigated. The results show that the imidization of the synthesized polyimide material is completely finished. With the increase of DDM content from 0% to 75%, the temperature at 5% thermal weight loss increases from 357.6 °C to 531.2 °C. After the introduction of DDM monomer, the transmittance of the polyimide films in the range of visible light (400–800 nm) is more than 85%. In addition, the hydrophobicity of the polyimide films is enhanced due to the introduction of a non-polar group (methylene) in DDM, and the contact angle increases from 66.9° (without DDM) up to 92.1°. The hydrogen bond interaction in polyimide films was enhanced with the introduction of DDM. Under the condition that the third monomer DDM content is 50%, the tensile properties and thermal conductivity of the film are the best, the tensile strength is 192.46 MPa, the elongation at break is 10.23%, the tensile modulus is 3.83 GPa, and the thermal conductivity increases from 0.348 W/(m·K) (without DDM) to 0.399 W/(m·K), which are increased by 48%, 42%, 56% and 15% respectively compared with those of the polyimide film without DDM. In summary, the ternary copolyimide film has good performance in mechanics, thermal conductivity and transparency, and can be widely used in the field of heat dissipation of electronic components and spacecraft protection.

Keywords : polyimide film ; thermal conductivity ; tensile strength ; transmittance ; mechanical property

基金项目: 辽宁省属高校基本科研业务费(LJ212410149019)

通信作者: 龙佳朋, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2024-06-09

引用格式: 宋苗慧, 孟伯玮, 梁兵, 等. 三元共聚聚酰亚胺薄膜的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(9): 15–20.

SONG Miaohui, MENG Bowei, LIANG Bing, et al. Preparation and properties of ternary copolyimide films[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 15–20.

聚酰亚胺(PI)薄膜是一种具有良好导热性能的材料,被广泛应用于电子产品、汽车工业、航空航天等领域^[1-4]。除此之外,PI薄膜还具有优异的力学性能和化学稳定性。随着科技不断进步和发展,人们对新材料的需求日益增长,在当前科技迅速发展的时代背景下,PI薄膜将继续受到广泛关注并得到更多应用推广^[5-7]。

在制备PI过程中,所使用单体的结构及性质对PI的力学性能影响很大。吴洋等^[8]以氢化均苯四甲酸二酐(HPMDA)、4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为单体制备了无色透明PI薄膜。结果表明,透明薄膜在保持良好的热稳定性的同时还具有优秀的力学性能(拉伸强度为92 MPa)。鲁成明等^[9]引入苯并咪唑第三单体,通过三元共聚制得力学性能优异的PI膜,其拉伸强度为130.9 MPa。目前,大部分PI薄膜在力学性能方面仍存在缺点,如果聚合物分子链以柔性单体为主时,在承受外力拉伸应变时,能够更好地通过分子链的舒展和结构变形来消耗能量,因此表现出较高的断裂伸长率、较低的拉伸强度和拉伸弹性模量,但聚合物分子链柔性基团密度过大时反而会降低断裂伸长率^[10-13]。当聚合物分子链以刚性单体为主时,在承受外力拉伸应变时,则常表现出高的拉伸弹性模量、拉伸强度,但刚性分子链容易使聚合物发生脆性断裂,故而断裂伸长率较低^[14]。同时,通过二元共聚制备的PI薄膜具有低的热导率和透明性。

鉴于传统二元共聚PI在力学、导热性能及透明性等方面存在不足的问题,笔者采用柔性二胺单体ODA和刚性二胺单体4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)共同与二酐单体均苯四甲酸酐(PMDA)三元共聚的聚合方式,制备三元共聚PI薄膜。通过改变ODA与DDM的比例,在柔性二胺单体ODA保证PI薄膜柔性的同时,引入刚性二胺单体DDM使PI分子间的作用力增强,提高了PI薄膜的刚性,从而进一步提升了PI薄膜材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PMDA,DDM:纯度99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

ODA:纯度98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nexus-470,美国Thermo公司;

核磁共振波谱仪:Ascend TM500,日本电子株式会社;

拉力试验机:TCS-2000,中国台湾高铁科技股份有限公司;

多功能快速导热系数测试仪:DRE-III,湘潭湘仪仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):SM-6360LV,日本JEOL公司;

紫外可见分光光度分析仪:759PC,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;

接触角/表面分析仪:OCA20,德国Dataohysics公司;

热重(TG)分析仪:STA-449-F3,德国Netzsch公司。

1.3 DDM-ODA/PMDA型PI薄膜的制备

不同DDM含量制备的PI薄膜配方见表1。以DDM和ODA物质的量比为1:1的三元共聚PI薄膜[DDM含量(占整个二胺单体的物质的量分数)为50%]为例,将0.005 mol DDM,0.005 mol ODA两个二胺单体溶解在有机溶剂DMF中,在50 mL三口烧瓶中机械搅拌30 min, N_2 保护,待充分溶解后,分批投入0.01 mol PMDA开始反应,在0 °C的反应温度下,反应6 h后得到黏稠的聚酰胺酸(PAA)浆液,将上述合成浆液进行真空脱泡,使用300 μm 的刮刀将PAA浆液均匀涂敷在玻璃板上。将涂敷后的玻璃板送入80 °C烘箱内保持2 h去除溶剂,再送入高温程序管式炉中按照1 °C/min的升温速率进行梯度升温,升温程序设置为100 °C/1 h,150 °C/1 h,200 °C/0.5 h,250 °C/3 h,PAA浆液在250 °C高温下热固化。

表1 不同DDM含量的PI薄膜的配方

Tab. 1 Formulation of PI film with different DDM contents

DDM content ¹⁾ /%	Amount of substance of each component/mol		
	PMDA	ODA	DDM
0	0.01	0.01	0
25	0.01	0.007 5	0.002 5
50	0.01	0.005	0.005
75	0.01	0.002 5	0.007 5

Note: 1) DDM content represents mole fraction of DDM in diamine monomers.

形成PI薄膜。加热完成后,等待高温程序管式炉自然风冷至室温,随后将玻璃板浸入沸水中进行脱膜、烘干,获得 (10 ± 2) μm 厚的热塑性三元共聚PI薄膜(重均分子量在1 500以上)。图1为DDM-ODA/PMDA型PI前驱体PAA的制备路线。

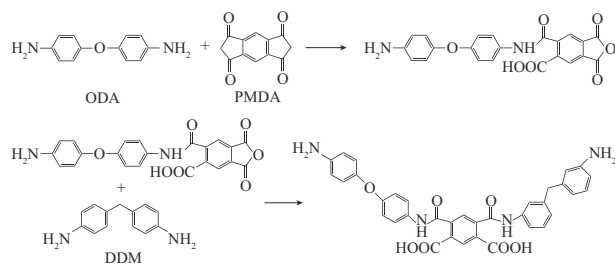


图1 DDM-ODA/PMDA型PI前驱体PAA的制备路线

Fig. 1 Preparation route of precursor PAA for DDM-ODA/PMDA type PI

1.4 测试与表征

采用FTIR仪对PI薄膜的化学结构进行分析,在 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的范围用KBr压片法进行测试,扫描次数为16次。

采用核磁共振波谱仪在500 MHz下对PAA的分子结构进行氢谱和碳谱的测试,所用溶剂为氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6)。

采用TG分析法,在氮气气氛下,从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 开始,以 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速度,升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$,评价PI薄膜的热稳定性。

采用接触角/表面分析仪测定PI薄膜的接触角,选用固液测量模式,液体为去离子水,固体为PI薄膜,每次测试时液体的用量约为 $5\mu\text{L}$ 。

采用FESEM在1 kV加速电压下对PI薄膜拉伸断面的微观结构进行观察并分析。

将薄膜裁剪成 $4\text{ cm}\times 4\text{ cm}$ 的薄片,以空气为参照空白样,采用紫外可见分光光度分析仪在 $200\sim 1\ 000\text{ nm}$ 的全波长范围内扫描样品,测试薄膜的光学性能。

采用拉力试验机,按照ASTM D882-18标准,测试PI薄膜的拉伸性能。测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,拉伸速率为 5 mm/min ,样品为哑铃形,其尺寸为 $75\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 0.01\text{ mm}$,所有结果均为5个样品的平均值。

采用多功能快速导热系数测试仪,根据ISO 22007-2-2008测试PI薄膜的热导率。

2 结果与讨论

2.1 PI薄膜的FTIR表征

对制备的PI薄膜进行FTIR分析,结果如图2所

示。由图2可以发现,在 $723, 1\ 052, 1\ 382, 1\ 723, 1\ 779\text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征峰,分别对应 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的对称伸缩振动、 $\text{C}-\text{N}$ 的对称伸缩振动、 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动和 $\text{C}=\text{O}$ 的非对称伸缩振动,这些伸缩振动峰的出现表明PI薄膜亚胺结构的生成,同时代表酸酐($1\ 850\text{ cm}^{-1}$)和酰胺($1\ 530\text{ cm}^{-1}$)的特征峰并未在FTIR谱图中出现,也表明了热亚胺化反应的充分进行^[15]。此外,可以发现,代表分子链上苯环骨架的伸缩振动峰($1\ 510\text{ cm}^{-1}$)的峰强随着DDM含量的增多也持续增加,苯环含量的增加也会使PI薄膜样品的强度和热学性能进一步提高。

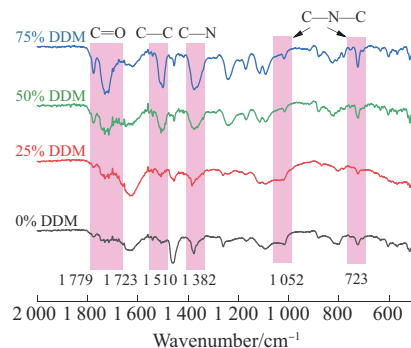


图2 不同DDM含量的PI薄膜的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PI films with different DDM contents

2.2 PAA的核磁共振表征

采用核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)和核磁共振碳谱($^{13}\text{C NMR}$)对DDM含量为50%的PAA进行测试表征,结果如图3所示。由图3a可知,化学位移 $\delta=2.7$ 处对应的为 DMSO-d_6 的溶剂峰, $\delta=1.1$ 处对应的是亚甲基上氢原子的质子峰, $\delta=2.49$ 处对应的是 $-\text{NH}-$ 上氢原子的质子峰, $\delta=3.11$ 处对应的为 $-\text{NH}_2$ 上氢原子的质子峰。而在苯环上, $\delta=7.01\sim 7.62$ 处形成了一个多重峰,该多重峰代表了苯环上氢原子的质子峰。另外,在 $\delta=10.78\sim 11.04$ 范围内也形成了多重峰状结构,该多重峰代表了一 COOH 上氢原子的质子峰。这些结果与设计预期合成物PAA基本吻合。由图3b可得 $\delta=39.49$ 处对应的为 DMSO-d_6 的溶剂峰^[16]。 $\delta=45.42$ 处对应的是亚甲基上的碳原子, $\delta=118.65, 119.83, 121.36$ 和 128.83 处分别对应苯环上8,9,10和11(图3b中结构标号)的碳原子, $\delta=134.79$ 处则表示 $\text{C}-\text{N}$ 上的碳原子。在 $\delta=172.12$ 处出现的多重峰,代表连接 $\text{C}=\text{O}$ 键的碳原子峰, $\delta=152.78$ 处表示苯环上连接醚键的碳原子峰,另外,在 $\delta=162.28$ 位置观察到 $-\text{COOH}$ 基团所属碳原子峰。这些结果进一步证实合成物为前驱体PAA。

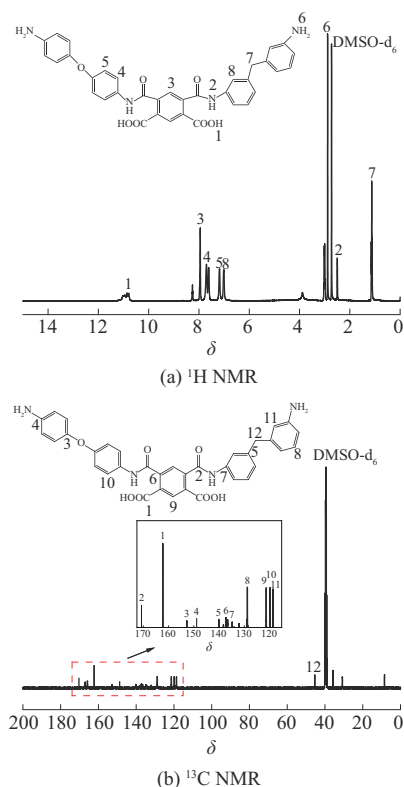


图3 PAA的核磁共振分析

Fig. 3 NMR analysis of PAA

2.3 PI薄膜的热稳定性分析

图4为在氮气气氛下,采用 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率获得的不同DDM含量的PI薄膜TG曲线,PI薄膜的热稳定性以质量损失5%时分解温度进行评判。由图4可以看出,二元共聚得到的PI薄膜由于未引入DDM单体,在 $273.9\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解,质量损失5%时分解温度为 $357.6\text{ }^\circ\text{C}$;而随着25%,50%,75%的DDM的引入,三元共聚PI薄膜的开始分解温度均达到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,质量损失5%时分解温度分别为 $504.6, 524.6, 531.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。试验证明,DDM含量为75%的PI薄膜具有优异的热稳定性。这是由于DDM的

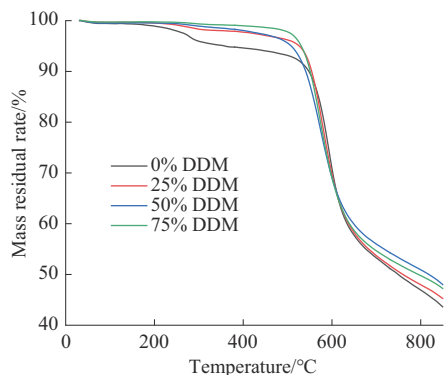


图4 不同DDM含量的PI薄膜TG曲线

Fig. 4 TG curves of PI films with different DDM contents

加入使得PI分子链中具有更多的苯环结构,从而大大提高了结构刚度。与二元共聚PI相比,DDM/ODA-PMDA三元共聚PI的热稳定性得到了更好的改善。

2.4 PI薄膜的接触角测试

接触角能反映PI薄膜对溶剂的亲水与疏水性,引入不同含量的DDM的PI薄膜的接触角测试如图5所示,二元共聚得到的PI膜的接触角为 66.9° ,而随着第三个单体DDM的引入接触角逐渐增大,引入75% DDM时PI薄膜的接触角达到 92.1° 。这是因为二胺单体DDM中含有亚甲基,属于非极性基团,具有疏水性,将DDM引入PI分子链中,会使得聚合物的表面能下降,接触角随之增大。

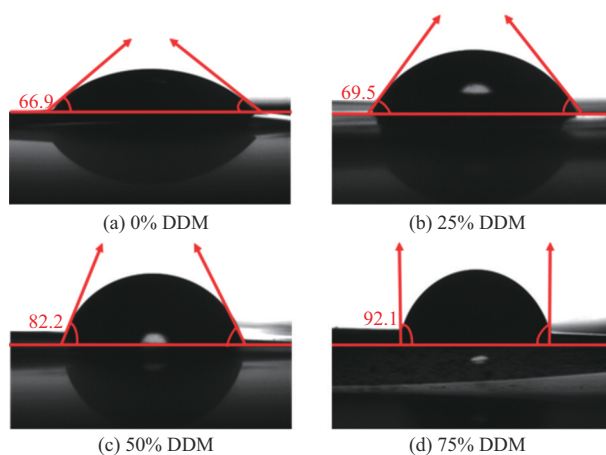


图5 不同DDM含量的PI薄膜的接触角

Fig. 5 Contact angles of PI films with different DDM contents

2.5 PI薄膜的微观结构分析

对不同DDM的PI薄膜拉伸的断面进行形貌分析,图6为FESEM的扫描结果。由图6可知,随着DDM含量的增加,薄膜的断面逐渐变得粗糙。图6a中的断面较为光滑,这是由于二元共聚PI分子链之间酰胺基团不够密集,分子链之间的相互作用力不够。对于图6b和图6c,由于PI分子链中引入刚性单体DDM,薄膜的断面变得粗糙,这是由于三元共聚PI分子链得到增长,分子间氢键增多,韧性增大^[17-18]。但当DDM含量达到75%时,PI分子链刚性太强,在图6d的断面中也能观察到一部分区域变得光滑。根据微观形貌分析,可以认为引入50%的DDM能使PI具有刚柔性分布较为均匀的形貌。

2.6 PI薄膜的光学性能分析

引入不同含量DDM的PI薄膜的透过率如图7所示,三元共聚PI薄膜在可见光范围内表现出比二元共聚PI更好的透光性和无色性,引入DDM单体

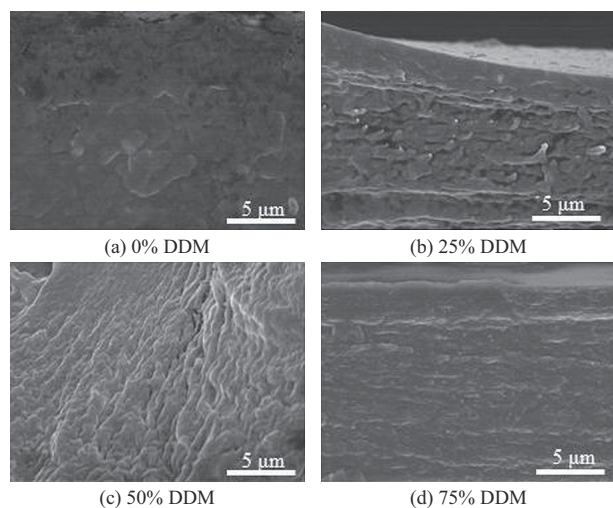


图6 不同DDM含量的PI薄膜拉伸断面微观形貌

Fig. 6 Microscopic morphology of tensile section of PI films with different DDM contents

后PI薄膜在可见光(400~800 nm)范围内的透过率都在85%以上,截止波长在370~390 nm范围内,DDM含量为75%时PI薄膜具有最高的透过率89.2%和最低的截止波长378 nm。这是由于刚性单体的引入使PI分子链段内形成的非共面结构逐渐增多,从而降低分子链的有序性,抑制了分子内和分子间电荷转移络合物的形成,使PI薄膜具有优异的光学性能。

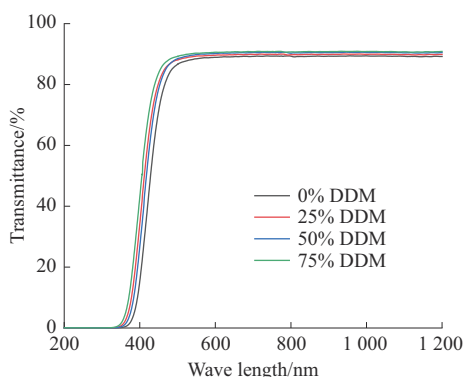


图7 不同DDM含量的PI薄膜的光学性能

Fig. 7 Optical properties of PI films with different DDM contents

2.7 PI薄膜的力学性能分析

图8为不同DDM含量的PI薄膜拉伸性能。由图8可知,当未加入DDM作为单体时,PI薄膜的拉伸强度为130.21 MPa。随着DDM含量的增加,薄膜拉伸性能先增加后降低。当DDM含量为50%时,PI薄膜的拉伸强度提升至192.46 MPa,增幅达48%。断裂伸长率和拉伸弹性模量分别为10.23%和3.83 GPa,与未加DDM的PI相比分别提高了42%和56%。这主要是因为DDM具有刚性结构且

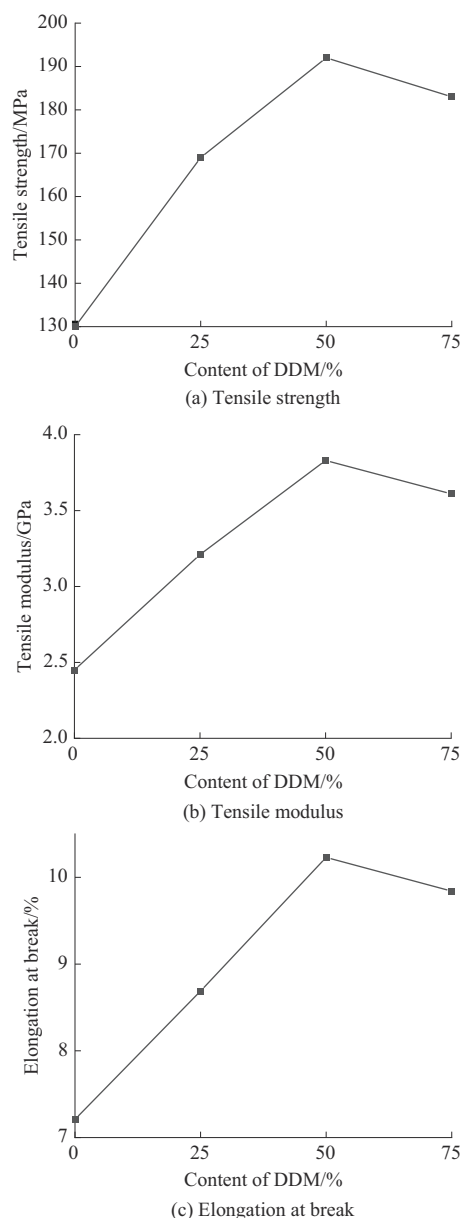


图8 不同DDM含量的PI薄膜拉伸性能

Fig. 8 Tensile properties of PI films with different DDM contents

其分子量与ODA相比较低,三元共聚后形成的分子链上酰胺集团更密集,从而能够形成更多氢键以增加相互作用力,并限制分子链之间的相对滑移,进而使得PI薄膜的拉伸强度增大。然而当DDM含量为75%时,分子链之间作用力过大导致分子链运动能力减弱,并最终降低了拉伸性能。

2.8 PI薄膜的导热性能分析

图9为不同DDM含量的PI薄膜热导率。由图9可知,未加入DDM单体时薄膜的热导率为0.348 W/(m·K),随着二胺单体DDM含量的增加,PI薄膜的热导率逐渐增加,DDM含量为50%时热导率最高,为0.399 W/(m·K),较二元共聚PI薄膜提升了

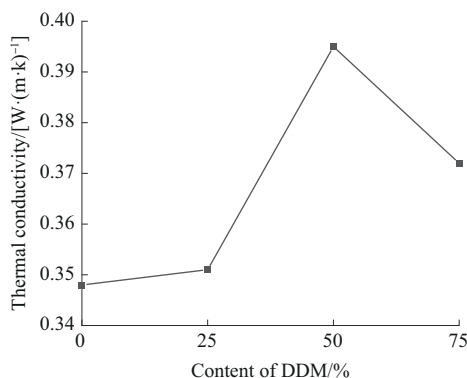


图9 不同DDM含量的PI薄膜热导率

Fig. 9 Thermal conductivity of PI films with different DDM contents

15%。适当提高DDM含量会提升薄膜的热导率。主要原因是ODA中有柔性基团醚键且具有键角,分子链之间平面取向度低,容易折叠,随着具有刚性结构二胺单体DDM的加入,会使分子链的折叠降低,由三元共聚得到的分子链能提高面内取向程度,热导率也随之增加。

3 结论

通过改变DDM和ODA的物质的量比,再与PMDA进行三元共聚反应,分别制得DDM含量为0%,25%,50%,75%的PI薄膜。研究了DDM含量对PI薄膜热稳定性、亲疏水性、力学性能、导热性能和透明性的影响,得出结论如下。

(1)采用FTIR对不同DDM含量的PI薄膜结构进行了表征,结果表明PI薄膜被成功制备。

(2)当DDM含量为50%时,PI薄膜的拉伸性能和导热性能最好,拉伸强度达到了192.46 MPa,断裂伸长率和拉伸弹性模量分别为10.23%和3.83 GPa,热导率为0.399 W/(m·K),与未加DDM的PI薄膜相比分别提高了48%,42%,56%和15%。

(3)当DDM含量为75%时,通过TG分析可知PI薄膜在531.2 °C时质量损失仅为5%,PI膜的接触角为92.1°,PI薄膜具有优异的光学性能,透过率最高达到了89.2%。

参考文献

[1] 詹淋中,吴力佳,田桂芝,等.金属离子负载对表面改性PI薄膜热分解温度的影响[J].功能高分子学报,2020,33(5):467-472.
ZHAN Linzhong, WU Lijia, TIAN Guizhi, et al. Effect of metal ion loading on thermal decomposition temperature of surface modified polyimide films[J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(5):467-472.

[2] HE X H, WANG Y C. Highly thermally conductive polyimide composite films with excellent thermal and electrical insulating properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020,

59(5):1 925-1 933.

[3] 宋梓豪,王宏鑫,杜博宇,等.聚酰亚胺气凝胶制备、性能及应用进展[J].化工进展,2022,41(2):816-826.
SONG Zihao, WANG Hongxin, DU Boyu, et al. Progress in preparation and performance application of polyimide aerogel[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(2):816-826.

[4] BORZECKA N H, NOWAK B, GAC J M, et al. Kinetics of MTMS-based aerogel formation by the sol-gel method-experimental results and theoretical description[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 547. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120310.

[5] 孙国华,张信,武德珍,等.高性能聚酰亚胺复合材料的研究进展[J].中国塑料,2021,35(9):147-155.
SUN Guohua, ZHANG Xin, WU Dezhen, et al. Research progress in high-performance polyimide composites[J]. China Plastics, 2021, 35(9):147-155.

[6] 兰中旭,韦嘉,俞燕蕾.耐高温无色透明聚酰亚胺的研究进展[J].功能高分子学报,2020,33(4):320-332.
LAN Zhongxu, WEI Jia, YU Yanlei. Recent progress in colorless and transparent polyimide with high thermal stability[J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(4):320-332.

[7] TAFRESHI O A, MOSANENZADEH S G, KARMIKAMKAR S, et al. Novel, flexible, and transparent thin film polyimide aerogels with enhanced thermal insulation and high service temperature[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(13):5 088-5 108.

[8] 吴洋,俞娟,黄培.透明聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究[J].化工新型材料,2024,52(5):83-87.
WU Yang, YU Juan, HUANG Pei. Preparation and properties of transparent polyimide composite films[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(5):83-87.

[9] 鲁成明,虞鑫海,魏文康.新型三元共聚物苯并咪唑聚酰亚胺薄膜的研制[J].热固性树脂,2019,34(4):10-13.
LU Chengming, YU Xinhai, WEI Wenkang. Preparation of novel ternary copolymer benzimidazole polyimide film[J]. Thermosetting Resin, 2019, 34(4):10-13.

[10] 庞勃,吴志强,周会会,等.无色透明聚酰亚胺薄膜近五年的研究进展[J].高分子通报,2019(10):163-171.
PANG Bo, WU Zhiqiang, ZHOU Huihui, et al. Research progress on colorless transparent polyimides in the past five years[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2019(10):163-171.

[11] MA S Q, WANG C D, CONG B G, et al. Anisotropic all-aromatic polyimide aerogels with robust and high-temperature stable properties for flexible thermal protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431. DOI:10.1016/j.cej.2021.134047.

[12] MOSANENZADEH S G, ALSHRAH M, SAADATNIA Z, et al. Double dianhydride backbone polyimide aerogels with enhanced thermal insulation for high-temperature applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305(4). DOI: 10.1002/mame.201900777.