

功能材料

轻质高强芳纶纳米纤维/聚酰亚胺 复合气凝胶的制备及性能

卓龙海¹, 蔡亚玲², 沈东², 谢璠³

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

摘要: 以 4,4'-二氨基二苯醚和 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐为单体, 采用冷冻干燥与热亚胺化相结合的方法制备了聚酰亚胺 (PI) 气凝胶。在 PI 气凝胶引入芳纶纳米纤维 (ANFs) 以增强其骨架强度。采用 FTIR、XRD、SEM、TEM、万能试验机、TGA 及 DSC 表征了 ANFs 对气凝胶化学结构、微观形貌、压缩性能、热稳定性的影响。结果表明, ANFs 通过氢键与前驱体聚酰胺酸 (PAA) 结合, 并均匀分散在气凝胶骨架中, 从而有效增强了气凝胶的强度。ANFs 的引入使气凝胶制备过程中的体积收缩率有效降低。与 PI 气凝胶相比, 当 ANFs 添加量为 4% (以 PAA 粉末的质量计) 时, 制备的复合气凝胶体积收缩率由 62.88% 降低至 52.46%, 杨氏模量由 1.8 MPa 提升至 6.9 MPa, 压缩回弹率提升了 37%。

关键词: 聚酰亚胺; 芳纶纳米纤维; 微观结构; 机械性能; 功能材料

中图分类号: TQ323.7

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 03-0480-08

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation and properties of lightweight and rust ANFs/PI composite aerogel

ZHUO Longhai¹, CAI Yaling², SHEN Dong², XIE Fan³

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

Abstract: Polyimide (PI) aerogel was prepared from 4,4'-oxydianiline and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride by freeze drying combined thermal imidization. Aramid nanofibers (ANFs) were introduced into PI aerogel to enhance its skeleton strength. FTIR, XRD, SEM, TEM, universal testing machine, TGA and DSC were used to characterize the effects of ANFs on the chemical structure, microstructure, compressive properties and thermal stability of aerogel. The results revealed that ANFs binded to the precursor polyamide acid (PAA) through hydrogen bonding and dispersed evenly in the aerogel skeleton, thus effectively enhancing the strength of aerogel. The introduction of ANFs could effectively reduce the volume shrinkage in the process of aerogel preparation. Compared with those of PI aerogel, the volume shrinkage rate of the aerogel with ANFs additive amount of 4% (based on the mass of PAA powder) was reduced from 62.88% to 52.46%, Young's modulus was increased from 1.8 MPa to 6.9 MPa, and the compression rebound rate was increased by 37%.

Key words: polyimide; aramid nanofibers; microstructure; mechanical properties; functional materials

聚酰亚胺 (PI) 是指分子主链上含有酰亚胺环的一类高性能聚合物, 因分子链刚性大且高度共轭

而具有优异的机械性能、耐化学腐蚀性和热稳定性等^[1-5]。将 PI 构筑成气凝胶可有效结合 PI 的优异综

收稿日期: 2021-09-28; 定用日期: 2021-11-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210992

基金项目: 国家自然科学基金 (52003145); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2020JQ-724)

作者简介: 卓龙海 (1988—), 男, 副教授, E-mail: zhuolonghai@foxmail.com。

合性能与气凝胶轻质、多孔等特点, 在航天航空、国防军事、微电子等高科技领域具有广阔的应用前景^[6-11]。PI 气凝胶的制备多采用超临界 CO₂ 干燥^[12]、丙酮浴^[13]或冷冻干燥进而热亚胺化^[14-15]等方法。与超临界 CO₂ 干燥和丙酮浴相比, 冷冻干燥进而热亚胺化具有操作简单、化学污染小的优点, 更适合 PI 气凝胶的制备。然而, 该方法制备过程中, 前驱体聚酰胺酸 (PAA) 骨架强度差导致其在冷冻干燥进而热亚胺化的过程中体积收缩严重, 甚至出现孔道坍塌, 从而影响 PI 气凝胶的结构与性能。因此, 制备高强度骨架的 PI 气凝胶对进一步扩展其应用范围具有重要意义。

目前, 研究人员通常采用向 PI 分子链中引入交联结构或向 PI 基体中引入增强填料的方法来提高其机械性能^[16-19]。CAROLINA 等^[20]向 PI 气凝胶中加入交联剂三(4-氨基苯基)胺, 制备的气凝胶的杨氏模量较 PI 气凝胶提高了 34%, 但其密度随着交联剂的加入急剧增大。ZHU 等^[21]制备了玻璃纤维 (GF)/PI 复合气凝胶, 其杨氏模量较 PI 气凝胶提高了 166%, 但这种改性随着 GF 与 PI 质量比的增加, 脆性显著提高。JAMROZ 等^[22]向聚碳酸酯弹性体中加入质量分数为 4% 的纳米黏土, 样品的杨氏模量比纯聚碳酸酯弹性体增加了 20%, 且对弹性无明显影响。近年来, 研究人员发现, 具有较大长径比的纳米填料能够在较低的添加量下有效地改善聚合物气凝胶的力学性能^[23-24]。芳纶纳米纤维 (ANFs) 是由对位芳纶纤维 (PPTA) 通过化学劈裂法制得的聚合物纳米纤维, 不仅具有独特的纳米尺度结构、大长径比和比表面积, 还保留了芳纶纤维优异的力学性能和耐高温性能, 是一种较为理想的增强材料^[25-29]。LIN 等^[30]将 ANFs 分散在环氧树脂中, 与纯环氧树脂相比, 当 ANFs 的添加量为环氧树脂质量的 1.5% 时, 制备的复合材料的杨氏模量提高了 27%, 机械强度和韧性分别提高了 28% 和 22%。DONG 等^[31]将多种非极性基团改性的 ANFs 加入聚氯乙烯中, 得到复合薄膜的杨氏模量、屈服强度和韧性均有提高。

本文拟以 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 和 3,3',4,4'-

二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA) 为单体制备 PAA 水溶液, 以化学劈裂法制备的 ANFs 为填料, 制备 ANFs/PAA 水溶液, 通过冷冻干燥和热亚胺化相结合的方式制备 ANFs/PI 复合气凝胶, 并对所得样品进行表征, 测试其力学性能及热稳定性, 为实现其在隔热阻燃^[11]、电磁屏蔽^[3]和吸附^[5]等领域的应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ODA, 上海阿拉丁生物科技股份有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; 对位芳纶短切纤维 (PPTA), 美国杜邦公司; 三乙胺 (TEA)、KOH、二甲基亚砜 (DMSO)、BTDA, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司。

Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; SmartLab 9 kW X 射线衍射仪, 日本理学 Rigaku 公司; S8100 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; SDT Q600 热分析仪, 美国 TA 公司; DSC7020 型差示扫描量热仪, 日本日立公司; AI-7000-NGD 伺服材料多功能高低温控制万能试验机, 中国台湾高特维尔有限公司。

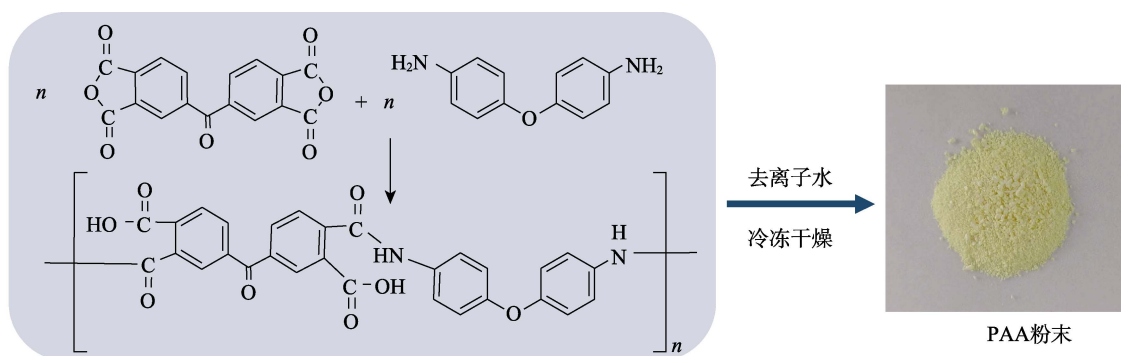
1.2 方法

1.2.1 ANFs 的制备

采用化学劈裂法制备 ANFs^[32]。首先, 向 500 mL DMSO 中分别加入 1.0 g PPTA、20 mL 去离子水以及 1.5 g (26.7 mmol) KOH, 室温下剧烈搅拌 4 h 后, 得到暗红色溶液, 再加入 1 L 去离子水进行质子化还原, 得到浅黄色凝胶状的 ANFs, 用去离子水反复洗涤除去体系中的 KOH 和 DMSO, 将得到的 ANFs 重新分散在 500 mL 去离子水中, 制得质量浓度为 2 g/L 的 ANFs 分散液。

1.2.2 ANFs/PI 复合气凝胶的制备

通过 ODA 和 BTDA 制备 PAA, 然后加入 ANFs 得到 ANFs/PAA 水凝胶, 经过冷冻干燥和热亚胺化得到 ANFs/PI 复合气凝胶 (反应过程见图 1)。



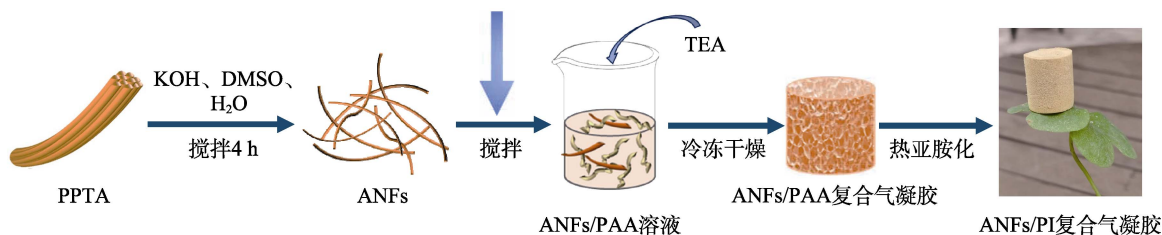


图 1 ANFs/PI 复合气凝胶制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of preparation of ANFs/PI aerogel

以 ANFs/PI-4 复合气凝胶的合成作为例，其制备过程如下：将 2.276 g (11.4 mmol) ODA 置于圆底烧瓶中，加入 25 mL DMF，搅拌至 ODA 溶解，分多次加入 3.662 g (11.4 mol) BTDA，室温下匀速搅拌 6 h，得黄色透明溶液。将制得溶液倒入去离子水中析出，用去离子水洗涤数次，在 -45 °C 下冷冻干燥 24 h 得到 PAA 粉末。取 8.4 mL 上述制备的质量浓度为 2 g/L 的 ANFs 分散液用去离子水稀释至 10 mL，超声得到稳定的 ANFs 分散液。向所得分散液中加入 0.416 g PAA 粉末和 0.32 mL TEA，搅拌至 PAA 粉末溶解，得到均匀分散的溶液，将此溶液在 -45 °C 下冷冻干燥 72 h，得到 ANFs 添加量为 4% (以 PAA 粉末的质量计，下同) 的 ANFs/PAA-4 复合气凝胶。然后，按 200 °C，2 h；250 °C，1 h 的梯度加热进行热亚胺化处理，得到 ANFs/PI-4 复合气凝胶。

其余样品的制备方法同上，各个样品的原料组成及用量见表 1。其中，当 ANFs 添加量为 0 时，可制得 PAA 气凝胶和 PI 气凝胶。

表 1 气凝胶样品的制备条件

Table 1 Preparation conditions of aerogel samples

样品	PAA/g	ANFs 分散液/mL	TEA/mL	蒸馏水/mL
PI	0.416	0	0.32	10.0
ANFs/PI-1	0.416	2.0	0.32	8.0
ANFs/PI-2	0.416	4.2	0.32	5.8
ANFs/PI-3	0.416	6.3	0.32	3.7
ANFs/PI-4	0.416	8.4	0.32	1.6

1.3 表征与性能测试

1.3.1 表征

室温下，利用 KBr 压片法对不同 ANFs 添加量的 ANFs/PI 气凝胶进行 FTIR 测试，测试波数范围为 4000~500 cm^{-1} 。将 ANFs/PAA 复合气凝胶和 ANFs/PI 复合气凝胶切片，ANFs 分散液干燥后进行 XRD 测试，扫描速度 5 ($^{\circ}$)/min， $2\theta=10^{\circ}\sim 70^{\circ}$ 。利用 SEM 分别对 PPTA 和 ANFs/PI 复合气凝胶的形貌进行观察，测试前，在 15 mA 的电流下喷金处理 1 min，

加速电压 5 kV，工作距离 1.9~40 mm。室温下，将 ANFs 分散液稀释至质量浓度为 0.5 g/L，超声分散后滴在专用铜网上，用 TEM 对该分散液进行测试。

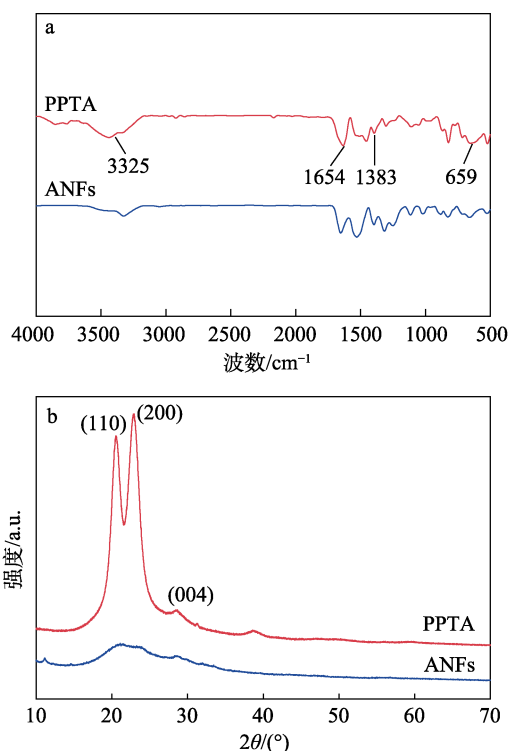
1.3.3 性能测试

室温下，测量 ANFs/PI 复合气凝胶的直径和高度，通过伺服材料多功能高低温控制万能试验机对其进行测试，压缩速率为 3 mm/min，压缩形变为 70%，测试 5 次取平均值，获得应变-应力曲线。对不同 ANFs 添加量的 ANFs/PI 复合气凝胶进行热重分析， N_2 气氛下，升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，测试范围：30~700 $^{\circ}\text{C}$ 。对不同 ANFs 添加量的 ANFs/PI 复合气凝胶进行差示扫描量热分析， N_2 气氛下，升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，测试范围：30~300 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 ANFs 的结构表征

图 2 为 PPTA 和 ANFs 的 FTIR、XRD、SEM 和 TEM 表征结果。



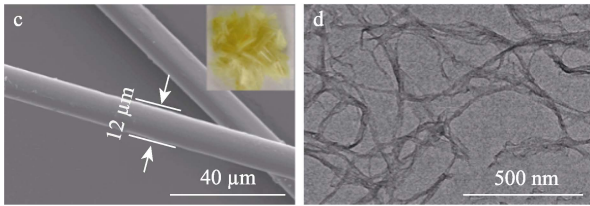


图2 PPTA和ANFs的FTIR谱图(a)和XRD谱图(b); PPTA的SEM图(c)以及ANFs的TEM图(d)
Fig. 2 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of PPTA and ANFs, SEM image of PPTA (c) and TEM image of ANFs (d)

由图2a可以发现, PPTA在3325、1654、1383和659 cm^{-1} 处分别为酰胺键中N—H、C=O、C—N键的伸缩振动峰和N—H键的弯曲振动峰^[30]。ANFs中酰胺键特征峰的出峰位置与PPTA基本相同, 表明ANFs和PPTA有相同的化学结构。由图2b可以看出, PPTA在 20.9° 、 22.9° 和 28.6° 处出现了(110)、(200)和(004)晶面的特征峰。另外, ANFs也在相同位置出现了微弱的特征峰, 这表明化学劈裂法制备的ANFs结晶度较低, 但晶型结构未发生改变^[25]。由图2c和d可见, PPTA纤维为表面光滑的圆柱结构, 直径约为12 μm ; 由PPTA纳米化得到的ANFs平均直径约为13 nm, 呈树枝状结构、相互交错。综上所述, 由化学劈裂法成功制备出ANFs。

2.2 ANFs/PI复合气凝胶的结构表征与体积收缩率

图3为PAA气凝胶、ANFs、ANFs/PAA复合气凝胶、PI气凝胶和ANFs/PI复合气凝胶的FTIR谱图、XRD谱图以及ANFs/PI复合气凝胶密度和体积收缩率的曲线, 其中, ANFs/PAA和ANFs/PI复合气凝胶以ANFs/PAA-4和ANFs/PI-4复合气凝胶为例。由图3a可以看出, PAA气凝胶在3582、3284、1725和1664 cm^{-1} 处检测到PAA的特征峰, 分别为O—H、N—H、—COOH中C=O以及—CONH—中C=O键的伸缩振动^[30]。与PAA气凝胶相比, ANFs/PAA-4复合气凝胶的—OH、N—H键以及—COOH和—CONH—的特征吸收峰均发生了红移, 分别红移至3504、3247、1677和1608 cm^{-1} , 这主要是由于PAA与ANFs之间产生了氢键作用。PI气凝胶在1780、1724和1374 cm^{-1} 处检测到PI的特征吸收峰, 分别为C=O键的对称伸缩振动和非对称伸缩振动峰以及C—N键的伸缩振动峰, 且未检测到PAA的特征峰, 表明PAA亚胺化反应完全。ANFs/PI-4复合气凝胶的FTIR谱图中检测到明显的PI和ANFs的特征峰, 证明ANFs/PI-4复合气凝胶被成功制备。与PI气凝胶和ANFs相比, ANFs/PI-4复合气凝胶中C=O和N—H键的特征峰分别由1780和3325 cm^{-1} 红移至1775和3320 cm^{-1}

处, 可能与ANFs和PI之间形成了大量氢键有关。在图3b中, PI气凝胶在 $2\theta=19.5^\circ$ 附近没有尖锐的衍射峰, 仅出现1个很宽的隆峰, 说明PI气凝胶为无定型结构; 当ANFs与PI基体复合后, 其衍射曲线与PI气凝胶基本一致, 但没有明显的ANFs的特征衍射峰, 这可能是因为ANFs的添加量较少, 导致衍射峰强度较弱。

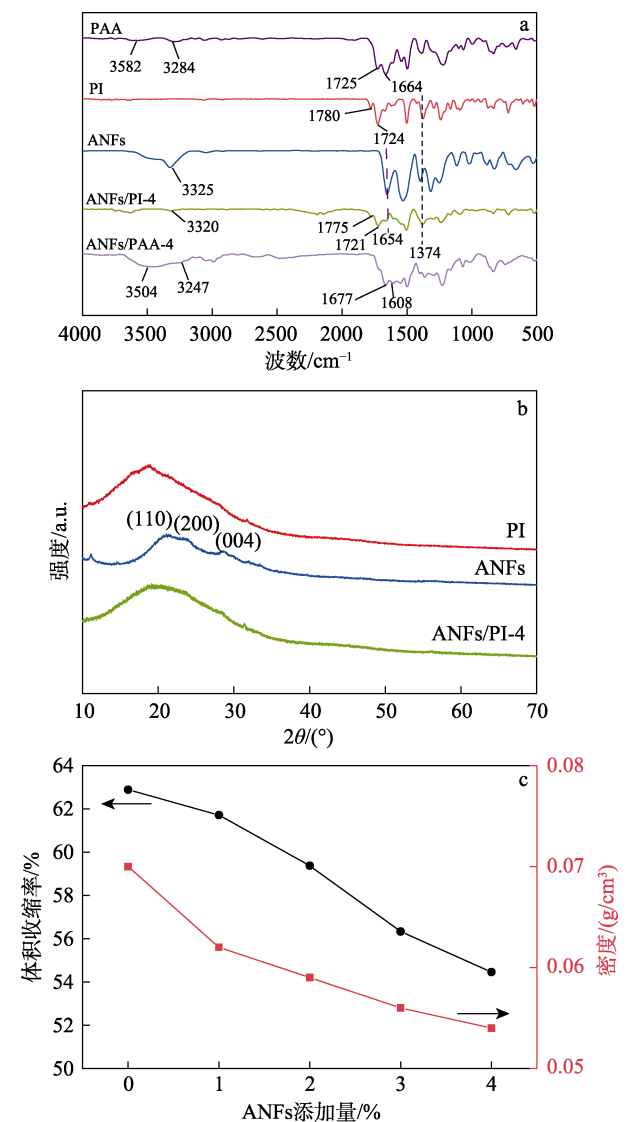


图3 PAA气凝胶、PI气凝胶、ANFs、ANFs/PAA和ANFs/PI复合气凝胶的FTIR谱图(a); PI气凝胶、ANFs和ANFs/PI复合气凝胶的XRD谱图(b); ANFs/PI复合气凝胶的体积收缩率和密度(c)

Fig. 3 FTIR spectra of PAA aerogel, PI aerogel, ANFs, ANFs/PAA composite aerogel and ANFs/PI composite aerogel (a); XRD patterns of PI aerogel, ANFs and ANFs/PI composite aerogel (b); Volumetric shrinkage rate and density of ANFs/PI composite aerogel (c)

如图3c所示, ANFs/PI复合气凝胶比PI气凝胶的体积收缩率及密度明显降低。随着ANFs添加

量由 0 增加至 4%，ANFs/PI 复合气凝胶的密度由 0.070 g/cm^3 降低至 0.054 g/cm^3 ，体积收缩率由 62.88% 减少至 52.46%，表明 ANFs 可以有效增强 PI 气凝胶的骨架结构。这可归因于 ANFs/PI 复合气凝胶内部的 ANFs 在三维网络结构中起支撑作用，有效减少冷冻干燥过程中毛细作用对凝胶结构的破坏和热亚胺化过程中 PAA 脱水环化引起的骨架坍塌。

2.3 ANFs/PI 复合气凝胶的微观形貌分析

图 4 为不同 ANFs 添加量制得气凝胶的 SEM 图。由图 4a、b 可以看出，PAA 气凝胶的孔径(150 ± 30) μm ，比 PI 气凝胶孔径尺寸(130 ± 30) μm 略大，这可能是因为在热亚胺化过程中气凝胶的体积收缩导致的。虽然 PAA 气凝胶热亚胺化后气凝胶孔结构的孔壁无明显变化，但气凝胶骨架内部出现蜂窝状结构。这可能是热亚胺化过程中 PAA 分子链间间距

增大及 PAA 分子链成环产生的水等小分子物质挥发时留下的孔道。对比图 4b~d 发现，气凝胶的孔结构和骨架内部均呈现蜂窝状结构，且随着 ANFs 添加量的增加，气凝胶孔结构的孔径分布更加均匀且孔径逐渐减小，ANFs/PI-4 复合气凝胶的平均尺寸减小至 (85 ± 20) μm 。而且，随着 ANFs 添加量的增加，孔壁逐渐变得粗糙，这表明 ANFs 以嵌入形式均匀分布在 PI 气凝胶中且被 PI 气凝胶紧密包覆，同时 ANFs 的加入有效增强了复合气凝胶的骨架结构，使复合气凝胶的孔径分布更加均匀。气凝胶骨架内部孔结构随着 ANFs 添加量的增加，孔洞尺寸变化不大，平均尺寸约为 800 nm。但随着 ANFs 添加量的增加，其骨架内部孔壁有明显的褶皱，表明复合气凝胶中 ANFs 和 PI 形成钢筋-混凝土结构，构建了更加紧密的三维骨架结构。

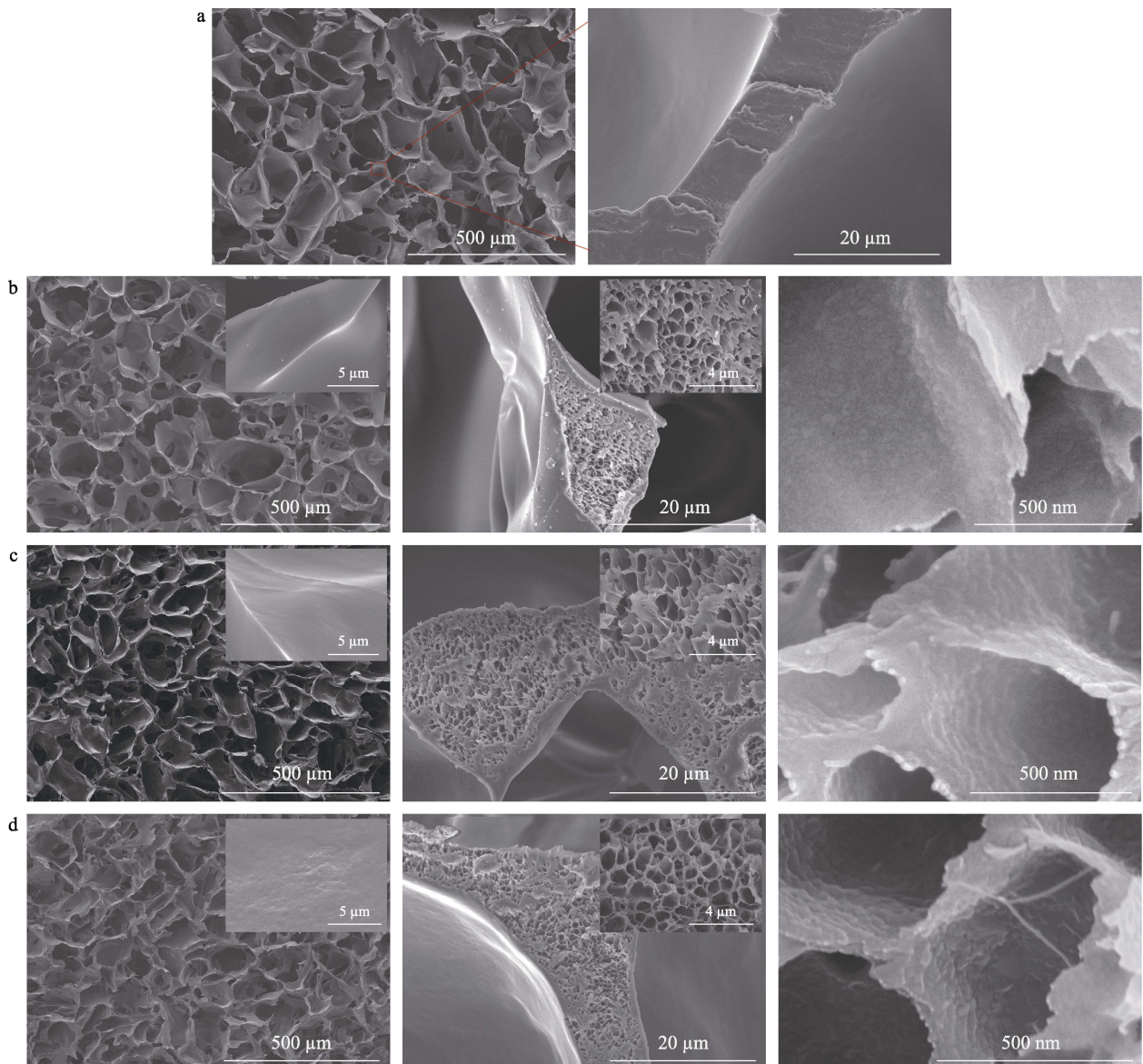


图 4 PAA 气凝胶 (a)、PI 气凝胶 (b)、ANFs/PI-2 复合气凝胶 (c) 和 ANFs/PI-4 复合气凝胶 (d) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of PAA aerogel (a), PI aerogel (b), ANFs/PI-2 composite aerogel (c) and ANFs/PI-4 composite aerogel (d)

综上所述, ANFs 表面丰富的活性官能团有利于其与 PAA 分子链之间产生紧密结合, ANFs 通过与 PAA 分子链产生的氢键作用实现了 ANFs 在基体中均匀、稳定的分散, 且 ANFs 优异的力学性能和 ANFs 与 PAA 分子链间氢键的协同作用致使气凝胶孔径尺寸减小, 进而有效地减小了复合气凝胶的尺寸收缩。

2.4 ANFs/PI 复合气凝胶的力学性能

图 5 为 PI 气凝胶和 ANFs/PI 复合气凝胶的力学性能及 ANFs/PI-2 复合气凝胶和 ANFs/PI-4 复合气凝胶在 70% 压缩应变后的截面 SEM 图。从图 5a 和 b 可以看出, PI 气凝胶和 ANFs/PI 复合气凝胶的应力-应变曲线均呈现弹性区、屈服区以及致密化区 3 个不同阶段。PI 气凝胶的应力-应变曲线较为平缓, 其杨氏模量和屈服强度分别为 1.8 MPa 和 0.13 MPa; ANFs 的加入使复合气凝胶应变为 0~20% 的应力-应变曲线更加陡峭, 且杨氏模量和屈服强度均随着 ANFs 添加量的增加而增大, ANFs/PI-4 复合气凝胶

的杨氏模量和屈服强度为 6.9 MPa 和 0.29 MPa, 分别约是 PI 气凝胶的 3.8 倍和 2.2 倍, 表明 ANFs 的加入有效增强了气凝胶的骨架结构, 当气凝胶受到外部应力时, 具有优异力学性能的 ANFs 对气凝胶骨架存在支撑作用, 使气凝胶获得更优异的力学性能。由图 5c 可以看出, 当 ANFs 添加量为 1% 时, 压缩回弹率没有明显变化, 当 ANFs 添加量继续增加时, 压缩回弹率逐渐增大, ANFs/PI-4 复合气凝胶的压缩回弹率比 PI 气凝胶提升了 37%。同时通过对比图 5d~f 可以发现, PI 气凝胶发生 70% 应变后蜂窝状结构坍塌、孔道破裂, ANFs/PI-2 复合气凝胶发生 70% 应变后, 孔道结构较为完整, 而 ANFs/PI-4 复合气凝胶发生 70% 应变后, 孔道结构完整、无明显破损。这可能是因为 ANFs 与 PI 产生氢键、共同构成复合气凝胶骨架结构, 且 ANFs 自身大的长径比使 ANFs 相互缠绕连接形成网络结构, 有效强化了复合气凝胶的骨架结构, 提高了复合气凝胶的柔性。

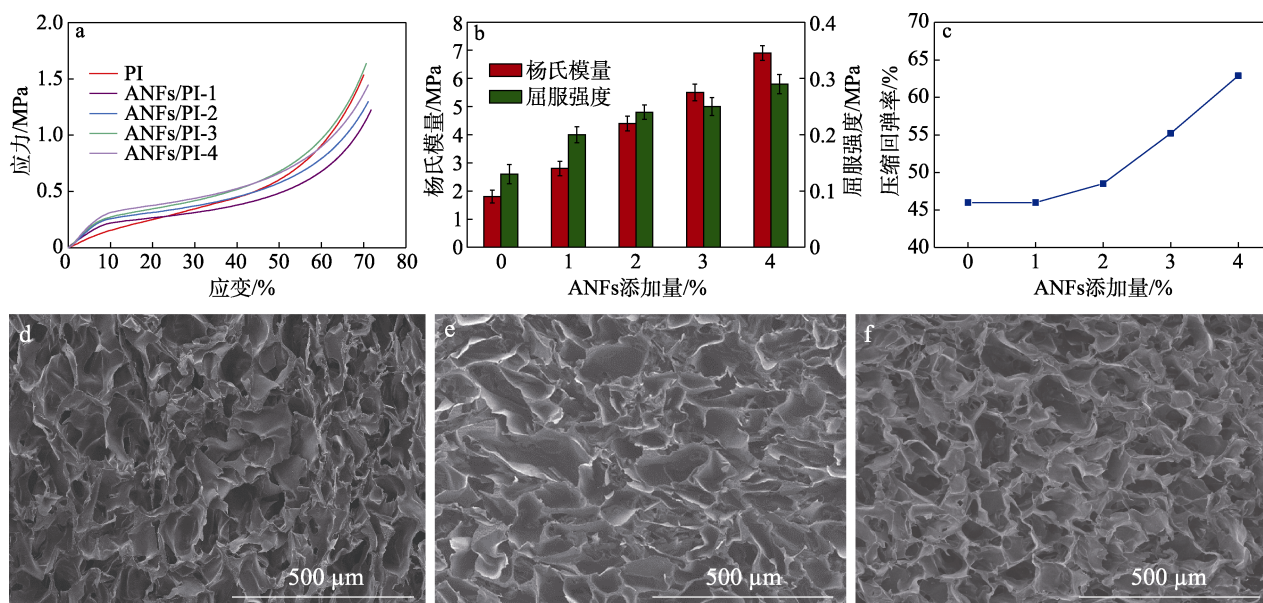


图 5 ANFs/PI 复合气凝胶的应力-应变曲线 (a)、杨氏模量及屈服强度 (b)、压缩回弹率 (c); PI 气凝胶 (d)、ANFs/PI-2 复合气凝胶 (e)、ANFs/PI-4 复合气凝胶 (f) 70% 应变后的 SEM 图

Fig. 5 Stress-strain curves (a), Young's modulus and yield strength (b), compression rebound rate (c) of ANFs/PI composite aerogel; SEM images of PI aerogel (d), ANFs/PI-2 composite aerogel (e) and ANFs/PI-4 composite aerogel (f) after 70%

2.5 热稳定性

图 6a 和 b 分别为 PI 气凝胶和不同 ANFs 添加量的 ANFs/PI 复合气凝胶的 TGA 和 DSC 曲线, 表 2 为 PI 气凝胶和不同 ANFs 添加量的 ANFs/PI 复合气凝胶的 5% 热失重温度 (T_5)、10% 热失重温度 (T_{10}) 和玻璃化转变温度 (T_g)。从图 6a 和表 2 可以观察到, ANFs 的 T_5 和 T_{10} 分别为 468 和 517 °C, PI 气凝胶的 T_5 和 T_{10} 分别为 558 和 591 °C, 而 ANFs/PI 复合气凝胶比 PI 气凝胶的 T_5 和 T_{10} 仅略有降低, 降

低约 10 °C。可能的原因是, 将 ANFs 紧密包裹的 PI 基体具有良好的隔热作用, 可以降低复合气凝胶内部温度, 减缓 ANFs 的热分解。从图 6b 和表 2 可以发现, PI 气凝胶的 T_g 为 288 °C, ANFs/PI 复合气凝胶的 T_g 在 263 °C 左右, ANFs/PI 复合气凝胶比 PI 气凝胶的 T_g 约降低 25 °C, 这可能是因为 ANFs 在 PI 基体中均匀分散, 且纤维直径远大于 PI 分子链直径, 使复合气凝胶的自由体积大幅增加; 而自由体积的增加为 PI 分子链链段运动提供了更大空

间,使得 PI 分子链链段可以在更低的温度“解冻”,导致复合气凝胶的 T_g 降低。

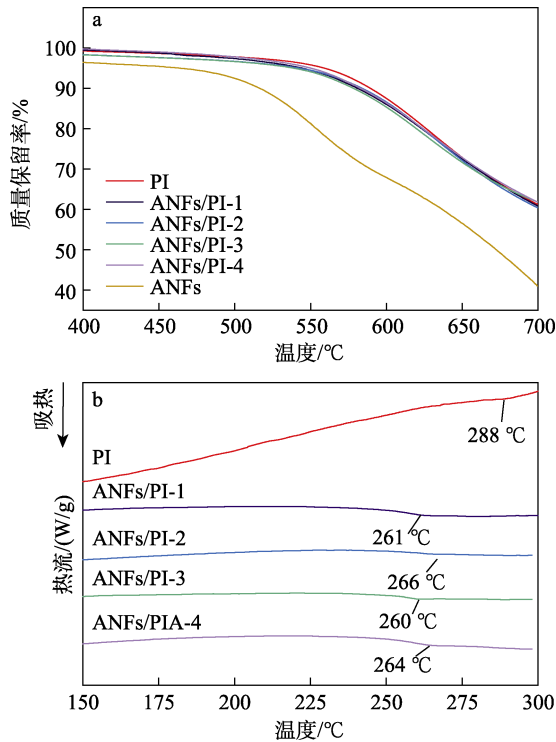


图 6 PI 气凝胶和 ANFs/PI 复合气凝胶的 TGA (a) 和 DSC 曲线 (b)

Fig. 6 TGA (a) and DSC (b) curves of PI aerogel and ANFs/PI composites aerogel

表 2 PI 气凝胶和 ANFs/PI 复合气凝胶的 T_5 , T_{10} 和 T_g
Table 2 T_5 , T_{10} , T_g of PI aerogel and ANFs/PI composite aerogels

样品	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$
PI	558	591	288
ANFs/PI-1	545	581	261
ANFs/PI-2	543	584	266
ANFs/PI-3	545	580	260
ANFs/PI-4	548	584	264
ANFs	468	517	—

注：“—”代表无明确的 T_g 。

3 结论

本文通过化学劈裂法成功制备了 ANFs,采用物理共混法将 ANFs 均匀分散在 PAA 溶液中,通过冷冻干燥法制得 ANFs/PAA 复合气凝胶,再经过热亚胺化成功制备了 ANFs/PI 复合气凝胶。

ANFs 可与 PAA 分子链形成氢键,使 ANFs 在 PI 基体中均匀分布,并以嵌入的形式被紧密地包裹在 PI 基体中。ANFs 的加入使复合气凝胶的体积收缩率由 62.88%减少至 52.46%;密度由 0.070 g/cm³

降低至 0.054 g/cm³。与 PI 气凝胶相比,随着 ANFs 添加量的增加(至 4%),复合气凝胶的杨氏模量由 1.8 MPa 提升至 6.9 MPa,压缩回弹率提升了 37%。同时 ANFs/PI-4 复合气凝胶发生 70%应变后,微观结构较 PI 气凝胶更加完整。ANFs/PI 复合气凝胶的 T_5 、 T_{10} 和 T_g 较 PI 气凝胶略微降低,ANFs 引入后复合气凝胶的 T_5 和 T_{10} 约降低 10 °C, T_g 约降低 25 °C。

参考文献:

- [1] WANG D H, TAN L S. Origami-inspired fabrication: Self-folding or self-unfolding of cross-linked-polyimide objects in extremely hot ambient[J]. ACS Macro Letters, 2019, 8(5): 546-552.
- [2] LIU J, ZHANG H B, XIE X, *et al.* Multifunctional, superelastic, and lightweight MXene/polyimide aerogels[J]. Small, 2018, 14(45): 1802479.
- [3] YU Z, DAI T W, YUAN S W, *et al.* Electromagnetic interference shielding performance of anisotropic polyimide/graphene composite aerogels[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(27): 30990-31001.
- [4] YANG F, ZHAO X Y, XUE T T, *et al.* Superhydrophobic polyvinylidene fluoride/polyimide nanofiber composite aerogels for thermal insulation under extremely humid and hot environment[J]. Science China Materials, 2020, 64(5): 1267-1277.
- [5] REN R P, WANG Z, REN J, *et al.* Highly compressible polyimide/graphene aerogel for efficient oil/water separation[J]. Journal of Materials Science, 2018, 54(7): 5918-5926.
- [6] LUO Z S, FANG Y X, ZHOU M, *et al.* A borocarbonitride ceramic aerogel for photoredox catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(18): 6033-6037.
- [7] YAO H Y, ZHANG N, SHEN K Z, *et al.* From a flexible hyperbranched polyimide to a microporous polyimide network: Microporous architecture and carbon dioxide adsorption[J]. Polymer, 2017, 115: 176-183.
- [8] SONG N N, MA T N, WANG T J, *et al.* Microporous polyimides with high surface area and CO₂ selectivity fabricated from cross-linkable linear polyimides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 573: 328-335.
- [9] QIU G R, MA W S, WU L. Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers[J]. Polymer International, 2020, 69(5): 485-491.
- [10] ZHAO X F, ZHANG J, WANG X J, *et al.* Polyimide aerogels crosslinked with MWCNT for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2019, 478: 266-274.
- [11] ZU G Q, KANAMORI K, MAENO A, *et al.* Superflexible multifunctional polyvinyl polydimethylsiloxane-based aerogels as efficient absorbents, thermal superinsulators, and strain sensors[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 130(31): 9870-9875.
- [12] WANG N N, WANG H, WANG Y Y, *et al.* Robust, lightweight, hydrophobic, and fire-retarded polyimide/MXene aerogels for effective oil/water separation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(43): 40512-40523.
- [13] VANHERCK K, KOECKELBERGHS G, VANKELECOM I F J. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(6): 874-896.
- [14] YI C H, LI W M, SHI S, *et al.* High-temperature-resistant and colorless polyimide: Preparations, properties, and applications[J]. Solar Energy, 2020, 195: 340-354.
- [15] HE X Y, ZHANG L, MENG D P, *et al.* From hydrogel to aerogel: A green fabrication of multifunctional polyimide absorbents[J]. European Polymer Journal, 2017, 89: 461-467.
- [16] CHAO M, LI Y M, WU G L, *et al.* Functionalized multiwalled carbon nanotube-reinforced polyimide composite films with enhanced mechanical and thermal properties[J]. International Journal of Polymer

- Science, 2019, 2019: 1-12.
- [17] CHOI J Y, JIN S W, KIM D M, *et al.* Enhancement of the mechanical properties of polyimide film by microwave irradiation[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(3): 477.
- [18] SMIRNOVA I, GURIKOV P. Aerogels in chemical engineering: Strategies toward tailor-made aerogels[J]. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2017, 8: 307-334.
- [19] ZHANG Y, HUANG Z, RUAN B, *et al.* Design and synthesis of polyimide covalent organic frameworks[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(22): 2000402.
- [20] CAROLINA S H, CHEN X Y, ORTIZ M L, *et al.* Linear and crosslinked polyimide aerogels: Synthesis and characterization[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(3): 2638-2648.
- [21] ZHU Z X, YAO H J, WANG F, *et al.* Fiber reinforced polyimide aerogel composites with high mechanical strength for high temperature insulation[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(5): 1800676.
- [22] JAMROZ E, KULAWIK P, KOPEL P. The effect of nanofillers on the functional properties of biopolymer-based films: A review[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(4): 675.
- [23] GELINEAU P, STEPIEŃ M, WEIGAND S, *et al.* Elastic properties prediction of nano-clay reinforced polymer using multi-scale modeling based on a multi-scale characterization[J]. *Mechanics of Materials*, 2015, 89: 12-22.
- [24] SASIDHARAN S, ANAND A. Epoxy-based hybrid structural composites with nanofillers: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(28): 12617-12631.
- [25] GUAN F L, AN F, YANG J, *et al.* Fiber-reinforced three-dimensional graphene aerogels for electrically conductive epoxy composites with enhanced mechanical properties[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35(11): 1381-1390.
- [26] LI Z, GONG L L, CHENG X D, *et al.* Flexible silica aerogel composites strengthened with aramid fibers and their thermal behavior[J]. *Materials & Design*, 2016, 99: 349-355.
- [27] YANG B, WANG L, ZHANG M Y, *et al.* Fabrication, applications, and prospects of aramid nanofiber[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(22): 2000186.
- [28] MA Z L, KANG S L, MA J Z, *et al.* Ultraflexible and mechanically strong double-layered aramid nanofiber-Ti₃C₂T_x MXene/silver nanowire nanocomposite papers for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8368-8382.
- [29] WANG L, ZHANG M Y, YANG B, *et al.* Highly compressible, thermally stable, light-weight, and robust aramid nanofibers/Ti₃C₂T_x MXene composite aerogel for sensitive pressure sensor[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 10633-10647.
- [30] LIN J, BANG S H, MALAKOOTI M H, *et al.* Isolation of aramid nanofibers for high strength and toughness polymer nanocomposites [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(12): 11167-11175.
- [31] DONG C C, GUO P, YUAN Y, *et al.* Aramid nanomaterials of various morphologies: Preparation and mechanical property enhancement[J]. *Front Chem*, 2019, 7: 939.
- [32] YANG B, WANG L, ZHANG M Y, *et al.* Timesaving, high-efficiency approaches to fabricate aramid nanofibers[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7886-7897.
- (上接第441页)
- [60] XU Z Y, ZHOU H, TAN S C, *et al.* Ultralight super-hydrophobic carbon aerogels based on cellulose nanofibers/poly(vinyl alcohol)/graphene oxide (CNFs/PVA/GO) for highly effective oil-water separation[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018, 9: 508-519.
- [61] BASKAKOV S A, BASKAKOVA Y V, KABACHKOV E N, *et al.* Superhydrophobic aerogel of polytetrafluoroethylene/graphene oxide composite[J]. *High Energy Chemistry*, 2019, 53(5): 407-412.
- [62] CHATTERJEE S, KE W T, LIAO Y C. Elastic nanocellulose/graphene aerogel with excellent shape retention and oil absorption selectivity [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 111: 261-269.
- [63] CHEN C Z, LI F F, ZHANG Y R, *et al.* Compressive, ultralight and fire-resistant lignin-modified graphene aerogels as recyclable absorbents for oil and organic solvents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 173-180.
- [64] ZHOU L J, XU Z Y. Ultralight, highly compressible, hydrophobic and anisotropic lamellar carbon aerogels from graphene/polyvinyl alcohol/cellulose nanofiber aerogel as oil removing absorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 388: 121804.
- [65] XIA C B, LI Y B, FEI T, *et al.* Facile one-pot synthesis of superhydrophobic reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge at the presence of ethanol for oil-water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 648-658.
- [66] DENG W, FANG Q, ZHOU X, *et al.* Hydrothermal self-assembly of graphene foams with controllable pore size[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(25): 20843-20849.
- [67] DIAO S, LIU H E, CHEN S, *et al.* Oil adsorption performance of graphene aerogels[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(11): 4578-4591.
- [68] ZHOU L J, ZHAI S C, CHEN Y M, *et al.* Anisotropic cellulose nanofibers/polyvinyl alcohol/graphene aerogels fabricated by directional freeze-drying as effective oil adsorbents[J]. *Polymers*, 2019, 11: 712-720.
- [69] XU Z Y, ZHOU H, JIANG X D, *et al.* Facile synthesis of reduced graphene oxide/trimethyl chlorosilane-coated cellulose nanofibers aerogel for oil absorption[J]. *Iet Nanobiotechnology*, 2017, 11(8): 929-934.
- [70] LIU L, KONG G, ZHU Y B, *et al.* Superhydrophobic graphene aerogel beads for adsorption of oil and organic solvents *via* a convenient in situ sol-gel method[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 45: 100518.
- [71] BO Y Q, YU A R, LIU H E, *et al.* Preparation of elastic graphene aerogel and its adsorption of oil[J]. *Journal of Porous Materials*, 2020, 28: 39-56.
- [72] XU W L, CHEN S, ZHU Y N, *et al.* Preparation of hyperelastic graphene/carboxymethyl cellulose composite aerogels by ambient pressure drying and its adsorption applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55: 10543-10557.
- [73] GE J, SHI L A, WANG Y C, *et al.* Joule-heated graphene-wrapped sponge enables fast clean-up of viscous crude-oil spill[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(5): 434-440.
- [74] WANG K, WANG D Y, WANG M Z, *et al.* Functional photothermal sponges for efficient solar steam generation and accelerated cleaning of viscous crude-oil spill[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 204: 110203.
- [75] HUANG J K, YAN Z F. Adsorption mechanism of oil by resilient graphene aerogels from oil-water emulsion[J]. *Langmuir*, 2018: 1890-1898.
- [76] DONG X C, CHEN J, MA Y W, *et al.* Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube for selective removal of oils or organic solvents from the surface of water[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(86): 10660-10662.
- [77] WANG C C, YANG S D, MA Q, *et al.* Preparation of carbon nanotubes/graphene hybrid aerogel and its application for the adsorption of organic compounds[J]. *Carbon*, 2017, 118: 765-771.
- [78] BI H C, XIE X, YIN K B, *et al.* Graphene: Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(21): 4421-4425.