http://pmse.scu.edu.cn

聚酰亚胺气凝胶的制备及结构与性能研究进展

马筱逸[1]，胡燕萍[1]，王 凯[2]，刘寒松[3]，张天翼[4]，刘代军[1]

（1. 航空工业发展研究中心，北京 100029；2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191；3. 中国航空制造技术研究院复合材料技术中心，北京 101300；4. 航天材料及工艺研究所，北京 100076）

摘要：气凝胶是一种具有三维纳米多孔网络的固体材料，其孔隙中分布着气态介质。气凝胶具有低密度、高孔隙率和低热导率的特点，广泛应用于航空航天、电子通讯、阻燃隔热、储能、吸附、催化及传感等领域。文中调研了近年来聚酰亚胺气凝胶的相关研究进展，讨论了聚酰亚胺气凝胶的制备、结构与功能的关系等，指出未来发展聚酰亚胺气凝胶可以从提高力学强度、降低热导率方面入手，为聚酰亚胺气凝胶在隔热等领域中的应用提供参考。

关键词：聚酰亚胺气凝胶；制备；交联剂；增强体

中图分类号：TQ427.2+6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）12-0126-11

气凝胶是一种具有三维纳米多孔网络的固体材料，孔隙中充满了气态分散介质。因其独特的纳米多孔网络结构，气凝胶具有低密度、高孔隙率和低热导率的特点，被广泛用于航空航天，电子通讯、阻燃隔热、储能、吸附、催化及传感等领域[1~3]。随着气凝胶材料的不断发展，根据其化学组成可分为3大类：第1类是以二氧化硅、二氧化钛和二氧化锆为代表的无机气凝胶，具有脆性和较差的力学性能，通常需要与无机纤维布或聚合物材料结合使用以增强强度；第2类是以间苯二酚-甲醛、纤维素气凝胶为代表的有机气凝胶，通常具有优异的力学性能，如高硬度、高强度、和较高的韧性；第3类是以碳纳米管与石墨烯气凝胶为代表的碳气凝胶体系。

航空航天领域对新型隔热材料提出了较高的应用要求，这些材料应具有较低的导热系数、较轻的质量和较高的使用温度。气凝胶是一类重要的多孔固体，具有很高的孔隙率（最高可达99%以上）、高的比表面积（最高可达1000 m^2/g以上），因此是一种出色的隔热材料[4]。由于二氧化硅气凝胶易碎、力学性能较差且具有吸湿性，其应用受到一定限制。为了开发具有更优异力学性能的气凝胶以应用于航空航天领域，例如行星表面飞行器的隔热罩（EVA），用于进入、下降和着陆的充气式气动减速器的柔性热保护系统（TPS），以及用于空间推进系统的冷冻罐隔热层，聚酰亚胺（PI）等具有优良性能的有机气凝胶受到了广泛的关注。

此外，聚酰亚胺气凝胶还具有以下优于其他有机气凝胶的特点：（1）聚酰亚胺气凝胶可承受较广泛的使用温度（在液氦中不会脆裂）；（2）聚酰亚胺气凝胶为遇火自熄型聚合物，发烟率低、产生的有害气体少；（3）具有良好的柔韧性；（4）具有良好的介电性能，其介电常数可低至1.19；（5）易于加工成型，不容易损坏，环境友好。

1 聚酰亚胺气凝胶的制备

PI是一种聚合物，其主链包含酰亚胺环（—CO—N—CO—）结构。根据分子链结构单元的不同，PI可以分为芳香族PI和脂肪族PI（Fig.1）。芳香族PI具有比脂肪族PI更好的热学和力学性能，这是因其具有大量的苯环和酰亚胺环结构。故芳香族PI成为研究

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0221
收稿日期：2022-11-28
通讯联系人：刘代军，主要从事航空材料研究，E-mail: sunland1314@163.com

的热点。

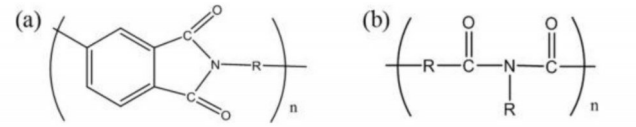


Fig. 1 Molecular structure of (a)aromatic and (b)aliphatic PI

PI气凝胶的制备方法有2种，以二酐和二胺为原料的溶胶凝胶法(Fig.2(a))和使用二酐的异氰酸酯法(Fig.2(b))。

对于两步合成法，第1步主要是二酐和二胺的亲核取代反应，以形成聚酰胺酸（PAA）溶液；第2步是通过酰亚胺化使PAA脱水形成酰亚胺环。PAA可以通过2种方法进行脱水，即高温处理的热酰亚胺化及在催化剂和脱水剂作用下的化学酰亚胺化。酰亚胺化后，经过凝胶老化、溶剂交换和干燥，可获得PI气凝胶(Fig.2(c))[5]。干燥是制备气凝胶的关键步骤，常用的有2种方法——冷冻干燥和超临界干燥。冷冻干燥法首先需要冷冻溶剂和凝胶，然后升华以除去气凝胶内部的溶剂。这种方法可以防止气/液界面的产生，但是气凝胶内部孔隙的分布和形状会受到冰晶的影响，因此通过控制冷冻过程可制备具有设计孔结构的PI气凝胶[5]。超临界干燥是在一定温度和压力的条件下将干燥介质转变成超临界状态，用干燥介质替换原有的溶剂，干燥过程没有跨任何相界，在超临界区域内，气体与液体之间没有区别，避免了液体产生的表面张力在固体结构上的拉力。因此超临界干燥是确保产品最佳性能的有效方法。目前，超临界二氧化碳（CO_2）干燥方法已被广泛使用。Fig.3是超临界CO_2干燥的详细流程。

异氰酸酯法是一种以酸酐和异氰酸酯为原料一步合成PI气凝胶的重要方法。反应过程可分为2个阶段：异氰酸酯和酸酐反应形成七元环；在催化剂的作用下通过驱散CO_2进行酰亚胺化。如果该反应系统中有水，则异氰酸酯原料会被消耗，从而影响初始原料比。这种现象将导致所得产物的相对分子质量极低和产物性能较差。如果在绝对无水的条件下进行反应，则反应速度极慢。因此，稍微过量的异氰酸酯原料可以制备性能优异的PI气凝胶。制备气凝胶的后续过程与两步法相同。

2　聚酰亚胺气凝胶的结构与性能

2.1　交联剂对聚酰亚胺气凝胶结构与性能的影响

PI气凝胶由于其优异的热氧化稳定性、优异的热电绝缘性和优异的力学性能，在微电子、铁路运输、航空航天等领域得到了广泛的研究和应用。然而，线型聚酰亚胺在凝胶化和超临界CO_2干燥的过程中收缩剧烈(高达40%)，力学性能较差，限制了其实际应用。

一种解决方案是用交联剂将二酐封端的聚酰胺酸交联形成三维网络结构。例如，1,3,5-三氨基苯基苯(TAB)[6]、八(氨基苯基)倍半硅氧烷(OAPS)[7]和1,3,5-苯基三羰基三氯化物(BTC)[8]已被报道作为交联剂用于聚酰亚胺气凝胶的制备，交联的聚酰亚胺气凝胶在干燥后表现出低收缩率和高孔隙率的特点。

然而有机交联剂的加入不能同时改善压缩模量

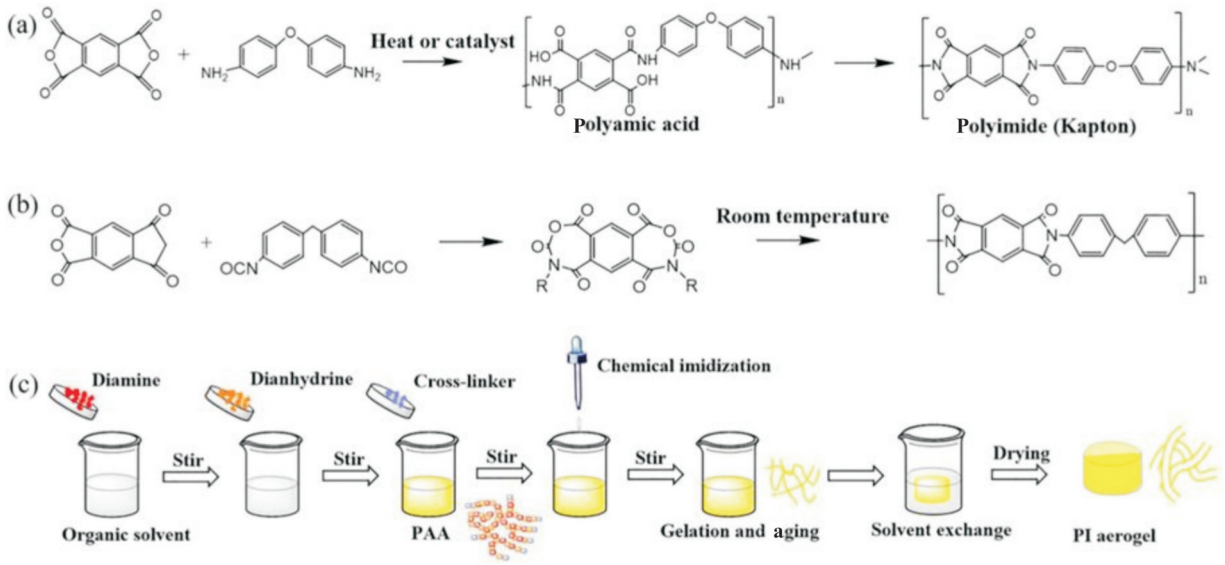


Fig. 2 (a)A two-step synthetic route to synthesize PI nano aerogels; (b)synthesis method using isocyanate; (c)diagram of PI aerogel preparation process[5]

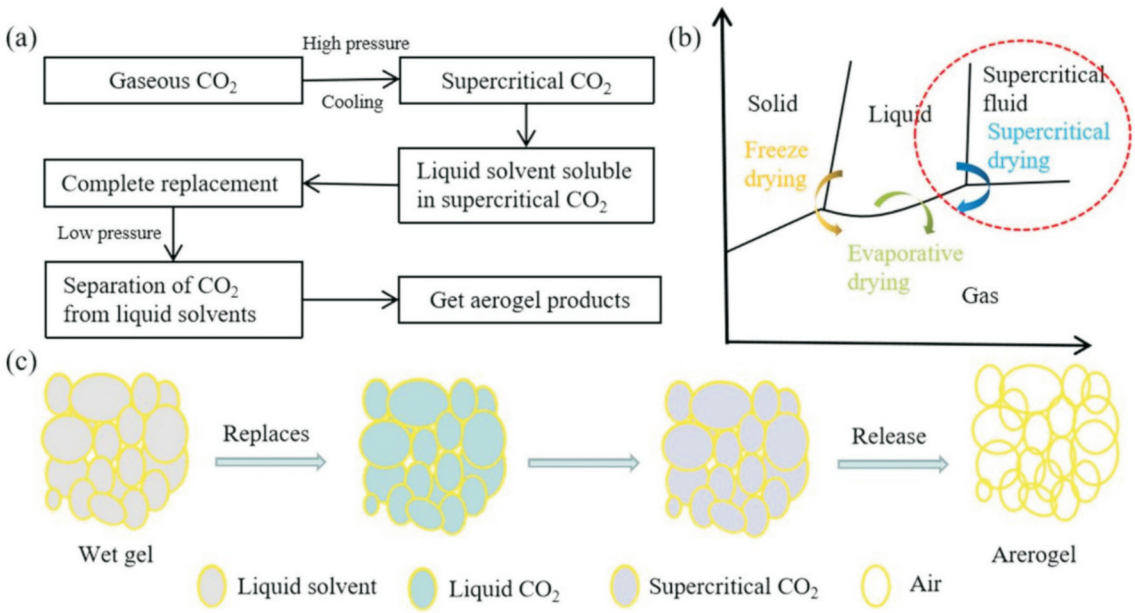


Fig. 3 (a)Flow chart of supercritical CO_2 drying method; (b)diagram of the relationship between each stage and drying technology; (c)schematic diagram of supercritical CO_2 drying mechanism[5]

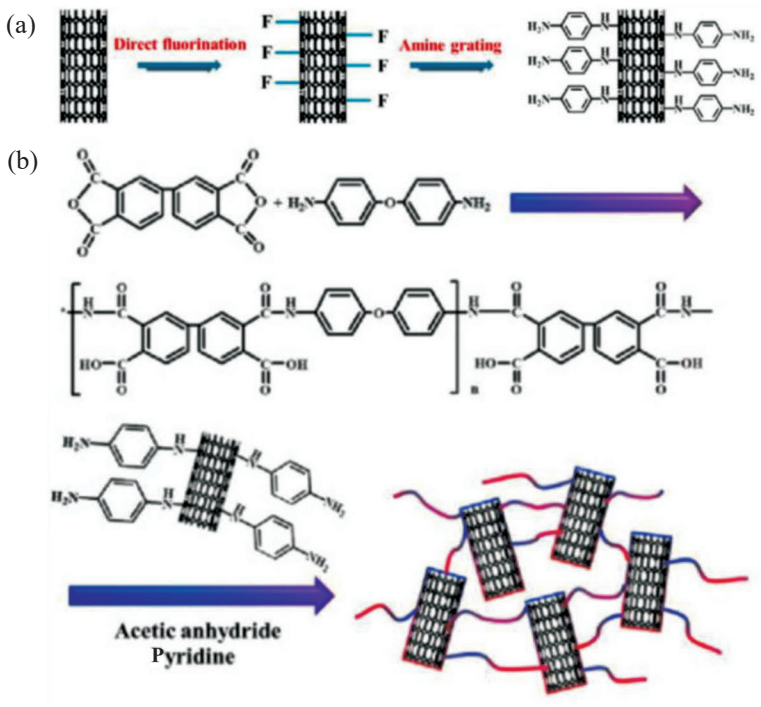


Fig. 4 (a)Schematic diagram of fluorinated carbon nanotube grafting; (b)synthesis scheme of PI/CNT-NH_2 composite aerogel, where *n* is the number of repeating units in polyamide acid oligomer[9]

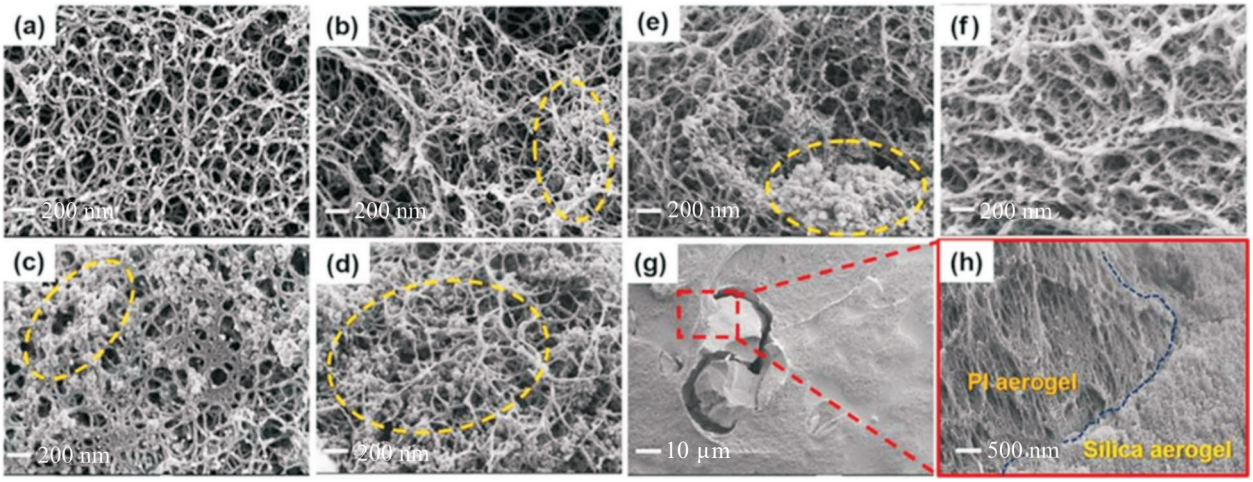


Fig. 5 SEM images of (a)PI-0,(b)PI-5,(c)PI-10,(d)PI-15,(e)PI-20 and (f)PI in situ; (g,h)PI-aero low and high resolution, respectively[10]

和实现低密度。为了克服上述小分子交联剂的缺陷,研究人员们探索了添加纳米粒子作为交联点来增强气凝胶的骨架结构,降低收缩率。

2020年,Wang等[9]将通过氟置换反应制备的氨基功能化碳纳米管(CNTs)作为纳米粒子交联剂加入到聚酰胺酸溶液中,合成了具有三维多孔网络结构、优异力学性能和热性能的聚酰亚胺复合气凝胶。所有气凝胶样品均表现出由高度互连的纳米纤维组成的网状结构。

添加氨基功能化碳纳米管后,聚酰亚胺气凝胶的收缩率由48.4%下降到了39.7%,氨基化碳纳米管与分子链之间的交联反应使得碳纳米管刚性骨架和聚酰亚胺链在亚胺化反应和冷冻干燥过程中可以支撑气凝胶的结构,从而防止气凝胶收缩。PI气凝胶的压缩模量达到了47.3 MPa,比线型PI气凝胶提高了1126%。所制备的PI/CNT-NH_2复合气凝胶在高温条件下仍能保持96%的压缩模量。

用于航空航天的隔热材料最先应该具有的性能特点是低密度,同时还需要低热导率和耐高低温,以及一定的力学性能。虽然聚酰亚胺气凝胶质量轻、力学性能好,但仍存在着热导率较高的问题。

2021年,Zhang等[10]用APTES氨基化的SiO_2纳米粒子作为交联剂合成了介孔聚酰亚胺气凝胶。从Fig.5各组气凝胶的SEM图像中可以区分不同气凝胶的微观结构差异,结合宏观性能的测试结果进行分析。SiO_2纳米粒子不仅作为骨架的一部分出现在聚合物胶束内部,而且还部分黏附在聚合物胶束骨架形成的孔隙中。分布在PI胶束孔隙内的SiO_2纳米颗粒可以阻止其周围的胶束向内收缩,同时孔内纳米粒子的存在可以进一步减少PI气凝胶的收缩。文章结合纳米多孔材料的热导率模型和公式,对热导率测试结果进行了分析。根据最小热导率理论[11]可知,气凝胶的密度越低,气凝胶的固体热导率值越低。另外较小的孔径有助于形成大量的固体-空气界面,这导致了界面处的曲折光子传导和多次散射,从而增强了隔热性能。热导率测试结果也符合气凝胶结构对于性能的影响规律。

随着航天工业的快速发展,柔性热防护气凝胶在火星探测、宇航员出舱活动和火灾接近服等诸多领域得到了广泛应用。极端恶劣的服役环境要求热防护气凝胶能保持柔韧、轻质和高强度的性能,既具有耐高温和耐超低温的性能,又具备弯曲和折叠的能力。因此,研究兼具高效隔热性能和可重复使用的柔韧性热防护气凝胶具有重要的理论和实践意义。

聚酰亚胺气凝胶具有耐高低温的特性,使用的温度范围广且力学性能较好,同时还具有一定的柔韧性,可以作为一种应用于航空航天领域的较为有效的防隔热材料。虽然聚酰亚胺气凝胶与二氧化硅气凝胶相比已具有很强的柔韧性,但是与聚合物相比其柔韧性依旧不够强,限制了其在宇航服、探测仪上的应用。研究者研究了许多新的交联剂,如MCNTs[12]、GO[13]、聚合多胺[14]和POSS[7],这些交联剂可以用作机械支撑点以实现柔性变形。Meador等[8]使用交联剂制造交联PI气凝胶以优化纳米多孔结构。然而所制备的PI气凝胶表现出有限的柔韧性,同时这些交联剂如聚合多胺和POSS需要复杂的化学合成过程和昂贵的成本[7,14]。Zhang等[15]通过引入石墨烯形成双交联结构制备了柔性聚酰亚胺气凝胶,其在50%压缩应变下表现出良好的回弹性,但力

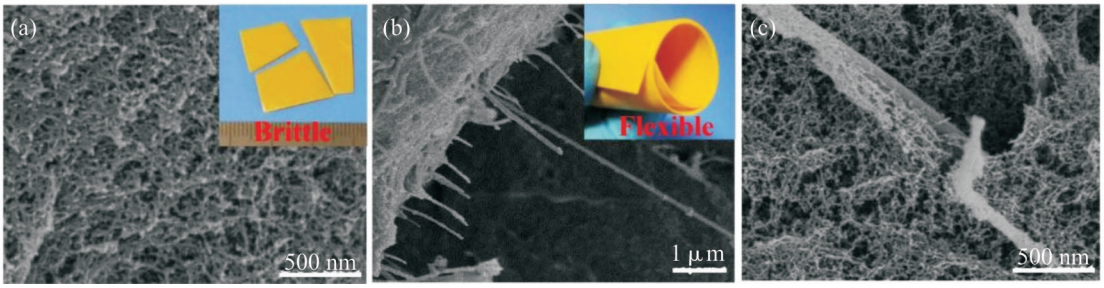


Fig. 6 Microstructure of flexible PI nanofiber cross-linked PI aerogel film

(a): microstructure of pure PI aerogel, inset: pure PI aerogel exhibiting significant brittleness; (b): microstructure of PI nanofiber cross-linked PI aerogel film, inset: PI nanofiber cross-linked PI aerogel film exhibiting high flexibility; (c): PI nanofiber embedded in PI aerogel matrix[16]

Tab. 1 Comparison of the properties of polyimide aerogels prepared from different crosslinkers

Crosslinkers	Density /(mg·cm^{-3})	Elastic modulus /MPa	Specific modulus /(J·g^{-1})	Thermal conductivity /(mW·m^{-1}·K^{-1})	Reference
TAB	207	13.9	67.15		[6]
BTMSPA	122			32.2	[17]
BTC	83	2.4	28.92	48.3	[18]
TAPO	140	1.6	11.43		[19]
N3300A	132	14.6	110.61		[20]
OAPS	122	18.4	150.82		[21]
CNT	113	47.3	418.58		[9]
SiO_2	85	5.7	67.6	20.1	[10]
PI nano fiber	168			23.9	[16]

学性能较弱，热导率高达40 mW/mK。具有高效隔热和强大机械稳定性等综合性能的柔性气凝胶成为进一步研究的热点。

2021年，Hou等[16]通过使用电纺聚酰亚胺纳米纤维作为交联剂，创新地提出了PI纳米纤维交联PI气凝胶膜，以增加气凝胶的柔韧性和力学性能。PI气凝胶膜的柔韧性和力学性能通过在PI纳米纤维和PI气凝胶基质之间形成强界面键而得到改善。PI纳米纤维交联PI气凝胶膜具有0.168 g/cm^{3}的低密度和27.9 mW/mK的低热导率。此外添加质量分数20% PI纳米纤维用作交联的PI气凝胶膜表现出2.95 MPa的高拉伸强度，而纯PI气凝胶的拉伸强度为0.27 MPa。

通过以上文献中交联剂对聚酰亚胺结构与性能影响的研究可知，有机交联剂交联的聚酰亚胺气凝胶在干燥后表现出低收缩率和高孔隙率，低收缩的气凝胶结构决定了其密度较高，有机交联剂无法同时改善压缩强度和实现低密度。纳米粒子交联剂与聚酰亚胺基体的复杂作用使气凝胶可以在降低密度的同时保持一定的压缩强度，同时具有一定的功能性。研究交联剂对聚酰亚胺气凝胶结构和性能的影响是十分必要的。

2.2 增强体对聚酰亚胺气凝胶结构与性能的影响

聚合物气凝胶的尺寸稳定性是其在严苛条件下应用的重要特性，特别是在空间探索或长期高温环境中应用时。在过去的几年里，使用纳米填料，包括碳纳米管[22]、碳纳米纤维[23]、氧化石墨烯[24]、纤维素纳米纤维（CNF）[25]、埃洛石纳米管（FHal）[26]、SiC晶须[27]、黏土[28]及聚丙烯腈纤维[29,30]等来改善复合气凝胶性能的研究得到了深入。Feng等[29]的报道称，用氧化的PAN纤维浸渍间苯二酚-甲醛气凝胶，在炭化过程中，碳气凝胶的收缩率大大降低(从原始气凝胶的11%降低到杂化气凝胶的5.2%)。Guo等[31]的研究表明，在间苯二酚甲醛（RF）基质中加入氧化石墨烯（GO）可以有效增强气凝胶的骨架，从而抑制RF气凝胶中纳米孔的坍塌。结果表明，加入2%氧化石墨烯

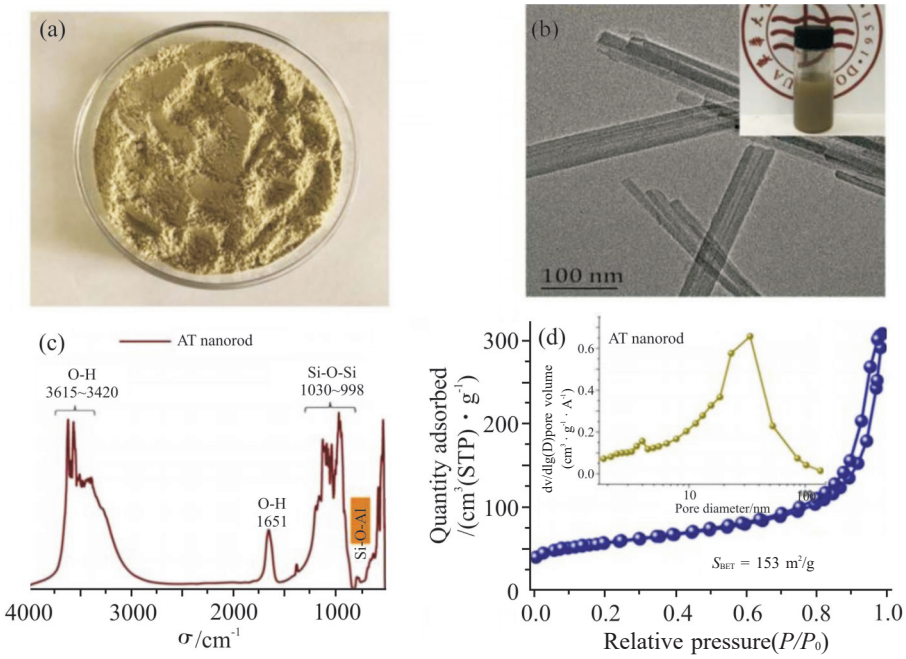


Fig. 7 (a) Photographs of purified AT; (b)TEM image of AT (inserted images is NMP-dispersed AT suspension after sonication); (c)FT-IR spectra of AT nanorods with main peak assignments; (d) N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of AT powders[36]

后,混合气凝胶的线性收缩率从28.3%下降到2.0%。Zhu等[32]在PI气凝胶的制备过程中加入玻璃纤维(GF),纤维作为支撑和成型的骨架减少了制备过程中气凝胶的收缩,提高了复合材料的力学强度和热稳定性,与纯PI气凝胶相比,GF的加入将弹性模量从42.7 MPa提高到了113.5 MPa。在其他研究中[33,34],应用静电纺丝工艺制造微/纳米纤维增强的气凝胶作为增强填料,实现了聚酰亚胺气凝胶性能的均匀增强。Berglund等[35]开创了聚乙烯醇(PVA)与黏土结合的气凝胶,还添加了棒状CNF作为增强剂。CNF支撑PVA/黏土气凝胶的屈服强度是PVA/黏土气凝胶的近15倍,更重要的是,混合气凝胶在水中浸泡24 h仍表现出良好的尺寸稳定性,这主要归因于CNF在气凝胶中形成了泡沫状的细胞形态。然而,这些聚合物纳米增强材料的明显缺陷是易燃、热稳定性不够高,暴露在有足够热量和氧气的环境中时容易导致聚合物基体氧化。此外,其他的纳米填料,如GO和CNTs,成本仍然相对较高,不利于商业化生产。

2019年,Wu等[36]通过凹凸棒石(AT)纳米棒(一种天然纤维状矿物)强烈的氢键相互作用增强了PI气凝胶。如Fig.7(a)所示,所得AT粉末呈黄褐色。AT纳米棒的TEM图像如Fig.7(b)所示,AT纳米棒具有一维纤维形态,纳米棒的直径约为10～30 nm,与MWCNTs和纤维素生物纳米纤维的直径相当。许多研究表明,构建强界面区域是在复合材料内实现优异力学性能的必要条件。AT纳米棒表面硅烷醇基团(Si-OH)的伸缩共振使得AT纳米棒可以通过氢键与聚合物基质产生强烈的相互作用。AT纳米棒充当支撑气凝胶框架的刚性骨架,使混合气凝胶表现出改善的力学性能。在80%应变下,含有10% AT纳米棒的气凝胶的压缩应力比纯聚酰亚胺气凝胶的压缩应力高100%。和其他大部分文献所得到的气凝胶不同,本研究得到的混合气凝胶的模量随着密度的降低而增加。例如与原始样品相比,气凝胶密度降低10%,气凝胶的弹性模量和比模量分别增加了100%和105%。此外AT纳米棒在保持气凝胶结构完整性方面显示出强大的支撑作用,这对减少混合气凝胶在高温时的收缩并保持其优异的隔热性能产生显著影响。AT是一种有效且低成本的添加剂,可用于制备具有良好的力学性能和热尺寸稳定的聚酰亚胺气凝胶。

2019年,Zhu等[37]使用轻质多孔玻璃纤维增强PI气凝胶复合材料。玻璃纤维是一种具有低热膨胀系数的多功能陶瓷材料,广泛用作气凝胶复合材料的增强体[38,39],具有优异的隔热性能和高机械稳定性。纤维基质在气凝胶基质内产生空隙方面起着关键作用,这有助于减小气凝胶的整体尺寸。Fig.8(a～d)显示了GF/PI的微观结构,表明所有多孔玻璃纤维网络

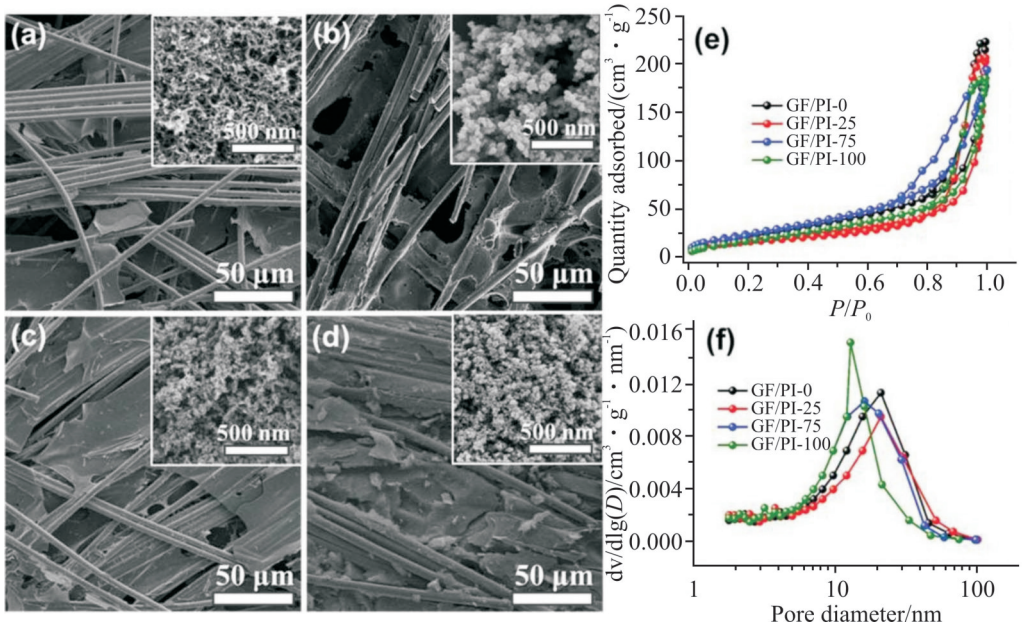


Fig. 8 SEM images of PI aerogel composites((a): GF/PI-0; (b): GF/PI-25, (c): GF/PI-75; (d): GF/PI-100 PPDA); (e) nitrogen adsorption isotherm; (f) BJH pore size distribution of the samples[37]

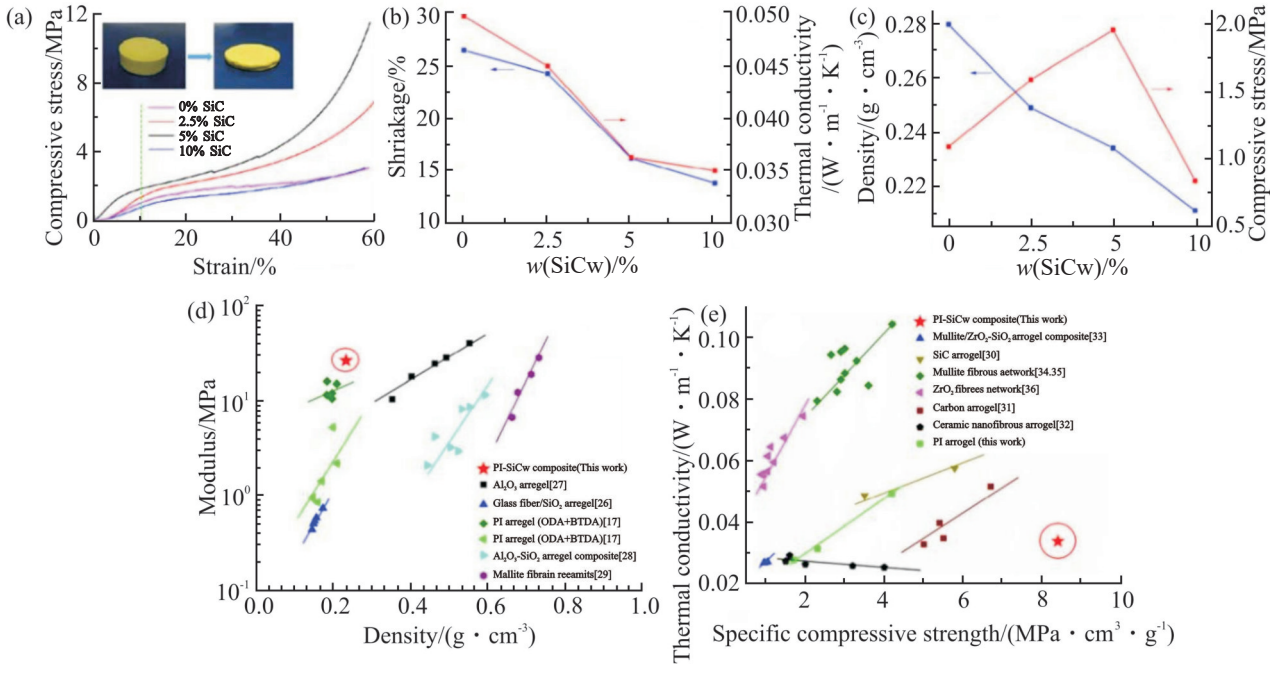


Fig. 9 (a)Compression stress-strain curves; (b)variation of density and compression strength; (c)variation of shrinkage and thermal conductivity; (d)comparison of modulus of PI aerogel composites with other lightweight insulation materials; (e)distribution of thermal conductivity and specific compression strength of high-strength insulation materials[41]

Tab. 2 Comparison of the properties of polyimide aerogels prepared with different reinforcement systems

Reinforcement systems	Density /(mg·cm^{-3})	Elastic modulus /MPa	Specific modulus /(J·g^{-1})	Thermal conductivity /(mW·m^{-1}·K^{-1})	Reference
AT nanorods	121	45.0	371.9		[36]
Porous glass fiber	177	113.5	641.2	29	[37]
Montmorillonite/graphene	90	14.0	155.6	53	[40]
SiCw	238	24.3	102.1	36	[41]
PINF	54	3.70	68.5	39	[42]
HMS	90	0.05	0.5	23	[43]

都被PI气凝胶有效填充,因此表明PI气凝胶很容易浸渍到纤维多孔玻璃纤维中形成纤维/气凝胶复合材料。纤维毡作为骨架支撑,在制备过程中减少了气凝胶的收缩,从而提高了力学强度。Fig.8(e,f)显示了复合材料的吸附-解吸曲线和孔径分布。可以看出,复合材料表现出较低的比表面积和较小的孔体积。这是因为玻璃纤维表现出较低的接触角和更大的表面能以及粗糙的表面促进了气凝胶的优先生长,纤维之间的孔隙限制了持续聚集气凝胶,从而形成不连续的颗粒。气凝胶的孔径减小提高了复合材料的隔热性能。

对PI气凝胶的研究往往倾向于通过添加交联剂和冷冻干燥的方法来提高其力学强度并克服其固有的脆性,从而构建连续的三维结构以承受应力。然而力学强度的提高几乎全都伴随着密度的明显增加和隔热性能的恶化。Zuo等[40]通过冷冻干燥方法制备蒙脱土/石墨烯PI气凝胶复合材料,以限制收缩并获得连续的多孔结构。结果表明,添加多功能化合物后,复合材料同时表现出低密度和高压缩模量。然而,由于孔径大(超过20 μm),热导率急剧增加。复合材料密度为70 mg/cm^3,具有53 mW/(m·K)的高热导率。

Hou等[41]通过使用碳化硅晶须(SiCw)作为增强材料制备了具有优异隔热性能和高抗压强度的PI气凝胶复合材料。气凝胶基体中的SiCw与PI链缠结,限制了PI气凝胶的收缩,SiCw还可以承受外部应力并抑制干燥过程中的变形。因此SiCw的加入不仅显著提高了PI气凝胶的压缩性能,而且同时降低了复合材料的密度和热导率。研究者研究了复合材料的隔热性能和强化机制。

Fig.9展示了PI气凝胶的力学及隔热性能。随着SiCw的质量分数由0增加到5%,PI气凝胶复合材料的压缩强度从1.09 MPa显著增加到1.96 MPa,压缩模量从11.2 MPa增加到24.3 MPa。抗压强度的有效提升是因为SiCw和PI气凝胶之间独特的包裹结构。由于PI链和SiCw之间的紧密结合,PI链中的压应力转移到了SiCw表面。如Fig.9(c)所示,随着SiCw的质量分数从0增加到10%,PI气凝胶复合材料的热导率在纯PI气凝胶的基础上下降了近30%。同时因为PI链的收缩受到抑制,SiCw的加入有效地降低了PI气凝胶的密度和收缩率,得到的PI气凝胶显示出优化的微观结构。其具有较高的孔隙率和纳米多孔结构可以有效提高隔热性能。因为气体分子的平均自由程与孔径在同一数量级,这可以抑制气凝胶骨架边界的声子散射,抑制能量通过声子传递。

随着对气凝胶研究的深入,如以上的论述及Tab.2所示,很多增强体用于提高气凝胶的力学及热学性能,对气凝胶性质的研究也更加广泛,且测试手段更多,气凝胶的性质不仅仅局限于测试热导率的数值,更多的是通过红外摄像机进行隔热情况的现场模拟,极大地丰富了气凝胶性质的探索条件。

3　总结与展望

从整理的部分PI气凝胶结构与性能的关系上看,近期研究者们通常采用物理改性与化学改性相结合的方式来提高其性能。PI气凝胶是轻质多孔材料,具有出色的性能,可以制备成柔性薄膜和刚性基板,用于航空航天、隔热、电磁屏蔽、吸附、催化剂载体等,将在各个领域发挥越来越重要的作用。

(1)气凝胶的结构、形态受PI分子链结构和分子链堆叠形式的影响,可以通过调整材料和加工参数定向改变PI气凝胶形态。气凝胶形态与其性能之间具有非常敏感的关系,从而可以控制PI气凝胶性能以满足应用要求。对PI气凝胶纳米结构的形成及其性能的全面预测设计需要进一步研究。

(2)本文综述了添加交联剂和增强体对PI气凝

胶结构和性能的影响。不同的交联剂和增强体可以制造具有不同热、电、光学和物理特性的PI气凝胶。最近有研究人员提出制造2D气凝胶和1D气凝胶的想法，这将进一步增强气凝胶的功能性，促使PI气凝胶用于实际应用。

（3）PI气凝胶的优越性能以及性能的可定制性使其不仅可以用做隔热材料，还可以用做天线基板、传感器、油水分离装置及纳米空气过滤装置。另外PI具有一定的透明度，可用于光学领域，其电学特性使其可以用做医疗装置的湿电极或干电极、超级电容器等。

参考文献：

[1] 埃杰尔特 M, 莱文蒂斯 N, 科贝尔 M. 气凝胶手册[M]. 任洪波，译. 北京：中国原子能出版社, 2014: 5-10.

[2] 庄杰, 徐朝阳. 纤维素基气凝胶吸附性能的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022,38(3):144-150.
Zhuang J, Xu C Y. Progress on research of adsorption properties of cellulose- based aerogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022,38(3):144-150.

[3] 赵志扬, 孔勇, 江幸,等. 具有可逆形变的弹性气凝胶研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(5):175-184.
Zhao Z Y, Kong Y, Jiang X, *et al*. Recent advances in flexible aerogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36 (5):175-184.

[4] Ghaffari-Mosanenzadeh S, Tafreshi O A, Karamikamkar S, *et al*. Recent advances in tailoring and improving the properties of polyimide aerogels and their application[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 304: 102646.

[5] Shi B L, Ma B, Wang C Q, *et al*. Fabrication and applications of polyimide nano-aerogels[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021,143: 106283.

[6] Meador M, Malow E J, Silva R, *et al*. Mechanically strong, flexible polyimide aerogels cross- linked with aromatic triamine [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 536-544.

[7] Guo H, Meador M, McCorkle L, *et al*. Polyimide aerogels cross-linked through amine functionalized polyoligomeric silsesquioxane[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3: 546.

[8] Meador M, Alemán C, Hanson K, *et al*. Polyimide aerogels with amide cross-links: a low cost alternative for mechanically strong polymer aerogels[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 1240.

[9] Wang Y, He T, Cheng Z, *et al*. Mechanically strong and tough polyimide aerogels cross-linked with amine functionalized carbon nanotubes synthesized by fluorine displacement reaction[J]. Composites Science and Technology, 2020, 195: 108204.

[10] Zhang T, Zhao Y, Li X, *et al*. Ultralight and heat- insulating mesoporous polyimide aerogels cross-linked with aminated SiO_2 nanoparticles[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 319: 111074.

[11] Tang G, Bi C, Zhao Y, *et al*. Thermal transport in nano-porous insulation of aerogel: factors, models and outlook[J]. Energy, 2015, 90: 701-721.

[12] Tong Y L, Xu B, Du X F, *et al*. Microfluidic-spinning-directed conductive fibers toward flexible micro- supercapacitors[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2018,303: 1700664.

[13] Guo Y, Wu B, Liu H, *et al*. Electrical assembly and reduction of graphene oxide in a single solution step for use in flexible sensors [J]. Advanced Materials, 2011, 23: 4626-4630.

[14] Shi Z, Gao H, Feng J, *et al*. In situ synthesis of robust conductive cellulose/polypyrrole composite aerogels and their potential application in nerve regeneration[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 126: 5484-5488.

[15] Zhang X, Li W, Song P, *et al.* Double-cross-linking strategy for preparing flexible, robust, and multifunctional polyimide aerogel [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122784-122784.

[16] Hou X B, Mao Y Q, Zhang R B, *et al.* Super-flexible polyimide nanofiber cross- linked polyimide aerogel membranes for high efficient flexible thermal protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129341.

[17] Wu S, Du A, Huang S, *et al*. Solution- processable polyimide aerogels with high hydrophobicity[J]. Materials Letters, 2016, 176: 118-121.

[18] Mosanenzadeh S G, Saadatnia Z, Feng S, *et al*. Structure to properties relations of BPDA and PMDA backbone hybrid diamine polyimide aerogels[J]. Polymer, 2019, 176: 213-226.

[19] Jiang Y, Zhang T, Wang K, *et al*. Synthesis and characterization of rigid and thermostable polyimide aerogel crosslinked with tri

(3- aminophenyl)phosphine oxide[J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24: 1353-1362.

[20] Nguyen B N, Meador M A B, Scheiman D A, *et al*. Polyimide aerogels using triisocyanate as cross- linker[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2017, 9: 27313–27321.

[21] Guo H, Meador M A B, Mccorkle L, *et al.* Tailoring properties of cross- linked polyimide aerogels for better moisture resistance, flexibility, and strength[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 5422–5429.

[22] Tabrizi N S, Yavari M. Effect of synthesis conditions on the structural properties of CNT-doped carbon aerogels[J]. Diamond and Related Materials, 2023,136: 110012.

[23] Yan J, Wu Q, Wang J, *et al*. Carbon nanofiber reinforced carbon aerogels for steam generation: synergy of solar driven interface evaporation and side wall induced natural evaporation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 641: 1033-1042.

[24] Cao X, Dong W, Yan J, *et al*. BC/GO-Ag composite aerogel with synergistic enhanced photothermal performance for efficient solar water evaporation[J]. Solar Energy, 2023, 255: 26-35.

[25] Qi M Y, Wang P L, Huang L Z, *et al*. Cellulose nanofiber/MXene/ luffa aerogel for all-weather and high-efficiency cleanup of crude oil spills[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023,242: 124895.

[26] Zhao F X, Zhu J D, Peng T P, *et al*. Preparation of functionalized halloysite reinforced polyimide composite aerogels with excellent thermal insulation properties[J]. Applied Clay Science, 2021, 211: 106200.

[27] Hou X B, Li Y, Luo X G, *et al*. SiC whiskers - reinforced polyimide aerogel composites with robust compressive properties and efficient thermal insulation performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 49892.

[28] Khan M N, Chowdhury M, Rahman M M. Bio-based amphoteric aerogel derived from amine- modified clay enriched chitosan/ alginate for adsorption of organic dyes and chromium (VI) ions from aqueous solution[J]. Materials Today Sustainability, 2021, 13:100077.

[29] Feng J Z, Zhang C R, Feng J, *et al*. Carbon aerogel composites prepared by ambient drying and using oxidized polyacrylonitrile fibers as reinforcements[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3: 4796-4803.

[30] Yu Y X, Ma Q Y, Zhang J B, *et al*. Electrospun SiO_2 aerogel/ polyacrylonitrile composited nanofibers with enhanced adsorption performance of volatile organic compounds[J]. Applied Surface Science,202,512:145697.

[31] Guo K, Song H H, Chen X H, *et al.* Graphene oxide as an anti-shrinkage additive for resorcinol- formaldehyde composite aerogels[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Cambridge Royal Society of Chemistry, 2014,16: 11603-11608.

[32] 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: 1800676.

[33] Zhao X, Yang F, Wang Z, *et al*. Mechanically strong and thermally insulating polyimide aerogels by homogeneity reinforcement of electrospun nanofibers[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 182: 107624.

[34] Shen Y, Li D W, Deng B Y, *et al*. Robust polyimide nano/ microfibre aerogels welded by solvent-vapour for environmental applications[J]. Royal Society Open Science, 2019, 6: 190596.

[35] Liu A D, Medina L L, Berglund L A. High- strength nanocomposite aerogels of ternary composition: poly(vinyl alcohol), clay, and cellulose nanofibrils[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 6453-6461.

[36] Wu T T, Dong J, Xu G F, *et al*. Attapulgite-reinforced polyimide hybrid aerogels with high dimensional stability and excellent thermal insulation property[J]. Polymer, 2019, 176: 196-205.

[37] 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: 1800676.

[38] Zhou T, Cheng X D, Pan Y L, *et al*. Mechanical performance and thermal stability of glass fiber reinforced silica aerogel composites based on co- precursor method by freeze drying[J]. Applied Surface Science, 2017, 437: 321-328.

[39] Haq E U, Zaidi S F A, Zubair M, *et al*. Hydrophobic silica aerogel glass- fibre composite with higher strength and thermal insulation based on methyltrimethoxysilane(MTMS) precursor [J]. Energy and Buildings, 2017, 151: 494-500.

[40] Zuo L Z, Fan W, Zhang Y F, *et al*. Graphene/montmorillonite hybrid synergistically reinforced polyimide composite aerogels with enhanced flame- retardant performance[J]. Composites Science & Technology, 2017,139: 57-63.

[41] Hou X B, Li Y, Luo X G, *et al*. SiC whiskers - reinforced polyimide aerogel composites with robust compressive properties and efficient thermal insulation performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 49892.

[42] Zhao X Y, Yang F, Wang Z C, *et al.* Mechanically strong and thermally insulating polyimide aerogels by homogeneity reinforcement of electrospun nanofibers[J]. Composites Part B: Engineering, 2020,182: 107624.

[43] Kim M, Eo K, Lim H J, *et al*. Low shrinkage, mechanically strong polyimide hybrid aerogels containing hollow mesoporous silica nanospheres[J]. Composites Science and Technology, 2018, 165: 355-361.

Preparation, Structure and Properties of Polyimide Aerogels

Xiaoyi Ma[1], Yanping Hu[1], Kai Wang[2], Hansong Liu[3], Tianyi Zhang[4], Daijun Liu[1]

(*1. Aviation Industry Development Research Center of China, Beijing 100029, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;*
3. AVIC Manufacturing Technology Institute Composite Technology Center, Beijing 101300, China;
4. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: Aerogel is a solid material with three-dimensional nanoporous network with gaseous mediums dispersed in its pores. With low density, high porosity and low thermal conductivity, aerogels are widely used in aerospace, electronic communication, flame retardant and thermal insulation, energy storage, adsorption, catalysis and sensing. This paper investigated the research progress of polyimide aerogels in recent years, discussed the preparation, structure-function relationship of polyimide aerogels, and pointed out that the future development of polyimide aerogels can start from improving the mechanical strength and reducing the thermal conductivity, and provided reference for the application of polyimide aerogels in thermal insulation and other fields.

Keywords: polyimide aerogel; preparation; crosslinker; reinforcement