

SiO₂ 气凝胶/聚酰亚胺复合薄膜的制备及其 隔热性能研究

刘 昊 张利慧 于迎春 巩 阳 孙一萌 张 月 宋怀河 陈晓红*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘 要 在聚酰亚胺(PI)制备阶段,将 SiO₂ 气凝胶粉末加入到 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和聚酰胺酸(PAA)中分别制备复合薄膜,对比研究了在 PAA 聚合前后加入 SiO₂ 气凝胶粉末对 PI 热稳定性及隔热性能的影响。扫描电子显微镜分析表明在 PAA 聚合前加入 SiO₂ 气凝胶粉末能够使气凝胶在 PI 基体中分散均匀,形成均匀的热阻网络,同时也保留了气凝胶的孔洞结构。热失重分析表明 PI 的热稳定性随着 SiO₂ 气凝胶含量的增加而提高,当 SiO₂ 气凝胶含量为 20%时(wt,质量分数,下同),聚合前加入 SiO₂ 气凝胶制备的复合薄膜热失重初始温度提高了 180℃,而聚合后加入 SiO₂ 气凝胶则只提高了 87℃。导热系数测试结果表明 SiO₂ 气凝胶的加入提高了 PI 的隔热性能,当 SiO₂ 气凝胶含量为 20%时,聚合前加入气凝胶制备的复合薄膜的导热系数为 0.071W/(m·K),聚合后加入气凝胶制备的复合薄膜导热系数为 0.1343W/(m·K)。说明在 PAA 聚合前加入 SiO₂ 气凝胶粉末更能发挥气凝胶的优异性能。

关键词 SiO₂ 气凝胶,聚酰亚胺薄膜,隔热性能,热稳定性

Study on preparation and thermal insulation property of SiO₂ aerogel/PI composite film

Liu Hao Zhang Lihui Yu Yingchun Gong Yang Sun Yimeng Zhang Yue
Song Huaihe Chen Xiaohong

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of
Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract In the polyimide(PI) preparation stage, SiO₂ aerogel powders was added to *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and polyamic acid (PAA) to prepare composite films respectively. The effects of adding aerogel powders before and after polymerization on the thermal stability and thermal insulation properties of PI were compared. The scanning electron microscopy (SEM) showed that the addition of aerogel powders before PAA polymerization allowed the aerogel to disperse uniformly on the polyimide matrix, forming a uniform network of thermal resistance while retaining the pore structure of the aerogel. The thermogravimetric (TG) curve shown that the addition of SiO₂ aerogel improved the thermal stability of PI. When the addition amount was 20wt%, the initial temperature of the weight loss of the composite film prepared by adding aerogel before polymerization was increased by 180℃, while adding aerogel after polymerization was increased by 87℃. The thermal conductivity test shown that the addition of SiO₂ aerogel improved the thermal insulation of PI. When the addition amount was 20wt%, the thermal conductivity of the composite film prepared with adding aerogel before polymerization was 0.071W/(m·K), while adding aerogel after the polymerization was 0.1343W/(m·K). It was indicated that the addition of SiO₂ aerogel powders before PAA polymerization can better exert the excellent performance of aerogel.

Key words SiO₂ aerogel, polyimide film, thermal insulation performance, thermal stability

SiO₂ 气凝胶是一种具有高孔隙率(80%~99.8%)、低密度(0.003~0.1g/cm³)、大比表面积(1600m²/g)、低导热系数[0.01~0.03W/(m·K)]、超低介电性常数(1.0~2.0)和低折射率(~1.05)的

基金项目:国家自然科学基金(51572014)

作者简介:刘昊(1993-),男,硕士研究生,主要从事 SiO₂ 气凝胶及其复合材料研究工作。

联系人:陈晓红(1969-),女,教授,博士生导师,主要从事先进碳材料及气凝胶材料研究工作。

多孔材料^[1-4]。高孔隙率以及纳米网络骨架相互连接所形成的介孔结构使 SiO₂ 气凝胶在热、声和电子领域具有广阔的应用潜力^[5]。自 Kistler^[6] 在 20 世纪 30 年代使用超临界干燥工艺首次合成气凝胶以来,气凝胶在航空航天^[7]、军事^[8-9] 以及建筑节能^[10] 等隔热领域发挥了重要作用,但脆性大、耐用性差、成本高等缺陷限制了气凝胶在隔热领域的应用。近年来有关 SiO₂ 气凝胶与聚合物进行复合的研究主要集中在 2 个方面:首先是开发更耐用、力学性能更好的 SiO₂ 气凝胶,Katti 等^[11] 利用聚脲改性 SiO₂ 气凝胶,使其抗压强度提升了 45 倍;另一种是以聚合物为基体,以气凝胶为填料制备隔热复合材料。Tarrío-Saavedra 等^[12] 研究了气凝胶的加入对环氧树脂热稳定性的影响;Maghsoudi 等^[13] 研究发现,当气凝胶质量分数达到 3% 时,环氧树脂的导热系数从 0.195 W/(m·K) 降至 0.075 W/(m·K)。

聚酰亚胺 (PI) 薄膜具有抗拉强度高 (>100 MPa)、化学稳定性好 (不溶于有机溶剂,对稀酸稳定)、耐热性好 (可在 333℃ 下稳定使用)、无毒、质轻、柔软等优良性能^[14],加入 SiO₂ 气凝胶能够弥补气凝胶力学性能差的缺点,制成的柔性隔热材料可应用于便携设备的保温以及环境要求比较苛刻的电子元件等领域。需要注意的是,气凝胶能够降低复合材料的导热系数,主要取决于气凝胶能够在聚合物基体中形成热阻网络结构,一旦气凝胶分散不均,形成聚集状态,则会形成热短路的情况,气凝胶的隔热效果便会降低。另外,气凝胶隔热性能在很大程度上取决于其内部极高的孔隙率。因此,需要保证气凝胶在 PI 基体中分散均匀以及最大限度地保留气凝胶的孔隙结构。目前,有关气凝胶/PI 复合材料的研究仍然较少。

本研究采用二步法制备 PI,首先由芳二酐与二元胺缩聚获得前驱体聚酰胺酸 (PAA),再通过梯度升温,分子内脱水闭环生成 PI。在 PAA 制备的不同阶段加入绝热性能、耐高温性能优异的 SiO₂ 气凝胶,将 SiO₂ 气凝胶与 PI 进行复合制备了耐高温的 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜,研究了 SiO₂ 气凝胶对复合薄膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (分析纯),广东西陇化工有限公司;均苯四甲酸二酐 (PMDA)、4,4'-二氨基二苯醚 (ODA),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氨水、草酸、乙醇,均为分析纯,北京化工厂;N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc),分析纯,天津市光复精细化工研究所;去离子水,实验室自制。

磁力搅拌器 (ZNCL-B 型),江苏金坛市荣华仪器有限公司;鼓风干燥箱 (DGH-9035-A 型),上海一恒科技有限公司;真空干燥箱 (ZD79-C 型),北京兴争仪器设备厂;电子天平 (BT25S 型),赛多利仪器系统有限公司;低温冷却液反应浴 (DFY-5/20 型),巩义市予华仪器有限公司;场发射扫描电子显微镜 (SEM,S4700 型),日本 Hitachi 公司;导热系数测定仪 (TC3000E 型),西安夏溪电子科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet Nexus 8700 型),美国 Thermo Scientific 公司;热重分析仪 (TG,SAT 449 型),德国 Netzsch 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 SiO₂ 气凝胶粉末的制备

在 100 mL 烧杯中加入 8 mL 乙醇,然后依次向烧杯中加入 4.4 mL 正硅酸乙酯和 1.4 mL 浓度 0.05 mol/L 的草酸溶液,放在磁力搅拌台上持续搅拌水解 24 h,加入适量氨水溶液调节 pH=5~7,得到湿凝胶。将湿凝胶置于乙醇中置换 3 d;置换后将湿凝胶置于超临界反应釜中进行干燥,得到块状 SiO₂ 气凝胶;将块状 SiO₂ 气凝胶在球磨机中球磨粉碎,得到 SiO₂ 气凝胶粉末。

1.2.2 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜的制备

SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜的制备工艺分 2 种:(1) 先制备 PAA 再添加 SiO₂ 气凝胶粉末 (PAA 聚合后加入 SiO₂ 气凝胶);(2) 先添加 SiO₂ 气凝胶粉末再制备 PAA (PAA 聚合前加入 SiO₂ 气凝胶)。

先制备 PAA 再添加 SiO₂ 气凝胶粉末:将 80 mL DMAc 倒入三口烧瓶中,通入一定流量的氮气,控制反应温度为 0℃。先将适量 ODA 溶解到溶剂中,搅拌 30 min,使其充分溶解,分批加入一定比例的 PMDA,待烧瓶中溶液出现爬竿现象即可停止反应,得到黏稠状 PAA,按照不同比例加入 SiO₂ 气凝胶粉末,用玻璃棒搅拌 30 min 得到 SiO₂ 气凝胶/PI 预聚物。使用刮刀将预聚物均匀涂覆在玻璃板上,置于鼓风干燥箱中,于 80℃ 干燥 2 h,去除溶剂。然后按照 120℃ 保温 2 h,升温至 250℃ 保温 2 h,升温至 300℃ 保温 2 h 的梯度升温方式进行热酰亚胺化,得到 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜 (A)。根据 SiO₂ 气凝胶的含量,制备的样品记作 X-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜 (A),其中 X 代表 SiO₂ 气凝胶的质量分数,下同。

先添加 SiO₂ 气凝胶粉末再制备 PAA:将 SiO₂ 气凝胶粉末加入到 80mL DMAc 中搅拌 12h,使气凝胶完全均匀分散在 DMAc 中,然后加入 ODA 与 PMDA 制备 PAA,涂覆,改用真空干燥箱进行干燥处理,并且将时间延长至 6h,通过热酰亚胺化得到 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)。

上述 2 种制备工艺的不同之处在于 PAA 制备的不同阶段加入 SiO₂ 气凝胶以及 PAA 的干燥方式。PAA 的黏度较大,将密度极低的 SiO₂ 气凝胶粉末加入到 PAA 中,很难分散均匀,容易出现气凝胶团聚的现象;而在 PAA 制备前先加入 SiO₂ 气凝胶能够使气凝胶均匀地分散在溶剂 DMAc 中。同时 DMAc 能够预先填充 SiO₂ 气凝胶的孔洞,在后期的干燥阶段去除 DMAc 能够保留 SiO₂ 气凝胶的多孔结构,为了彻底去除多余的 DMAc,把鼓风干燥箱改为真空干燥箱,并适当延长了干燥时间。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PAA 薄膜、纯 PI 薄膜以及 2 种 10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜的 FT-IR 谱图见图 1。从 PAA 薄膜的 FT-IR 谱图可知:1718cm⁻¹ 处为 C—O (COOH) 的伸展振动峰;1659cm⁻¹ 处为 C—O (CONH) 振动峰;1545cm⁻¹ 处为 C—NH (CONH) 振动峰;3280cm⁻¹ 与 3140cm⁻¹ 处为仲胺(—NH—)的弱吸收峰。从 PI 的 FT-IR 谱图可知:1373cm⁻¹ 处为 C—N 伸缩振动吸收峰,1776cm⁻¹ 和 1726cm⁻¹ 处为 C—O 不对称、对称伸展峰;725cm⁻¹ 处为 C=O 弯曲振动峰。由此可知,经过热亚胺化处理后,PAA 薄膜的特征峰完全消失,PAA 薄膜均转化成 PI 薄膜。

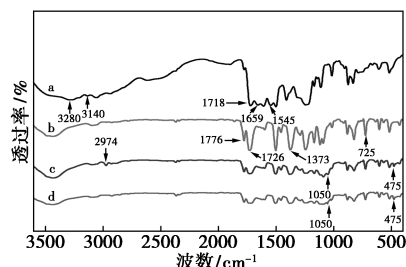


图1 PAA 薄膜、纯 PI 薄膜以及 2 种 10%-SiO₂

气凝胶/PI 复合薄膜的 FT-IR 谱图

[(a)PAA;(b)纯 PI;(c)10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B);
(d)10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A)]

通过对比 2 种 10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜与 PI 薄膜的 FT-IR 谱图,发现除了 PI 的特征峰之

外,2 种复合薄膜的 FT-IR 谱图中还存在 SiO₂ 气凝胶的特征峰:在 1050cm⁻¹ 处出现 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰;在 475cm⁻¹ 处出现伸缩振动峰。从 10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)的 FT-IR 谱图看出,在 2974cm⁻¹ 处存在 C—H 的伸缩振动峰,应该是在 ODA 与 PMDA 缩聚的过程中, SiO₂ 气凝胶中的 Si—OH 与 ODA 中的 —NH₂ 反应生成了氢键,而 PAA 聚合后再加入 SiO₂ 气凝胶因气凝胶未参与缩聚过程,所以 10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A)中无此特征峰。说明制备 PAA 前,预先在 DMAc 中分散 SiO₂ 气凝胶所制备的 10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)中 SiO₂ 气凝胶与 PI 之间能够形成更好的复合结构。

2.2 SEM 分析

图 2 为放大倍率不同的 2 种 10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜的 SEM 图。其中图 2(a)—2(b)为 10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A)的 SEM 图,图 2(c)—2(d)为 10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)的 SEM 图。对比 2 种复合薄膜的低倍率 SEM 图发现:图 2(a)中块状 SiO₂ 气凝胶大小不均,有明显的聚集;而图 2(c)中块状 SiO₂ 气凝胶分布均匀,尺寸相近,没有出现聚集的现象。对比 2 种复合薄膜的高倍率 SEM 图可以看出,图 2(b)中 SiO₂ 气凝胶的孔洞被堵塞,而从图 2(d)则能清晰地观察到 SiO₂ 气凝胶的孔洞。说明制备 PAA 前先加入 SiO₂ 气凝胶得到的 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜不仅能够使 SiO₂ 气凝胶粉末均匀地分散在 PI 基体中,而且能够更好地保持气凝胶的孔洞结构。

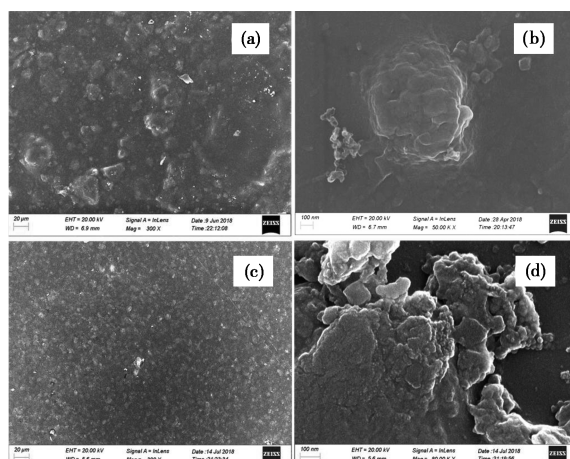


图2 放大倍率不同的 2 种 10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜的 SEM 图

[(a)10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A)(×300);
(b)10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A)(×50000);
(c)10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)(×300);
(d)10%-SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)(×80000)]

2.3 TG 分析

SiO₂ 气凝胶具有优异的热稳定性,能够在 700℃ 保持良好的形貌和性能^[15],将其加入 PI 形成隔热网络结构,能够延缓热量的传递,在高温下可以起到保护 PI 的作用,提高 PI 的热稳定性。图 3 为纯 PI 薄膜、2 种 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜的 TG 曲线图。由图可以看出,纯 PI 薄膜在 363℃ 开始失重,失重 5% 和 10% 的温度分别为 508℃、565℃。从 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A)的 TG 曲线图看出:SiO₂ 气凝胶含量为 10% 时,复合薄膜热失重起始温度为 378℃,失重 5% 时温度为 533℃,失重 10% 时的温度与 PI 的温度相差不大;SiO₂ 气凝胶含量为 20% 时,复合薄膜热失重起始温度为 450℃,失重 5% 时温度为 538℃,失重 10% 时的温度与 PI 的温度相差不大。从 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)的 TG 曲线图看出,当 SiO₂ 气凝胶含量为 10% 时,复合薄膜热失重起始温度为 523℃,失重 5% 和 10% 的温度分别为 565℃、583℃;当 SiO₂ 气凝胶含量为 20% 时,复合薄膜热失重起始温度为 543℃,失重 5% 和 10% 的温度分别为 583℃、598℃。通过对比 3 个样品的 TG 曲线图,发现 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A)的热稳定性较 PI 薄膜有小幅提高,SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)的热稳定性更加优异。主要原因在于 PAA 聚合前加入气凝胶制备的复合薄膜中 SiO₂ 气凝胶分散均匀,聚集态少,能够形成更加均匀、紧密的热阻网络,同时 SiO₂ 气凝胶与 PI 之间反应生成的 C—H 键,断裂时能够吸收一部分热量。

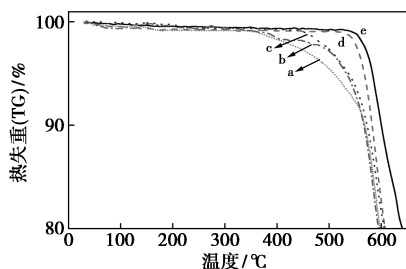


图 3 纯 PI 薄膜、2 种 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜的 TG 曲线图

- [(a) 纯 PI; (b) 10% SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A);
(c) 20% SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A);
(d) 10% SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B);
(e) 20% SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)]

2.4 隔热性能分析

图 4 为 2 种 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜的导热系数图。从图可以看出:随着 SiO₂ 气凝胶含量的提

高,2 种复合薄膜的导热系数逐渐降低。纯 PI 薄膜的导热系数为 0.371W/(m·K),SiO₂ 气凝胶含量为 10% 时,SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A)的导热系数为 0.1631W/(m·K),比纯 PI 薄膜降低了 56%;当 SiO₂ 气凝胶含量为 20% 时,该复合薄膜的导热系数为 0.1343W/(m·K),比纯 PI 薄膜降低了 64%。SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)的隔热效果更加显著,当 SiO₂ 气凝胶含量为 10% 时,复合薄膜的导热系数为 0.1278W/(m·K),比纯 PI 薄膜降低了 66%;当 SiO₂ 气凝胶含量为 20% 时,复合薄膜的导热系数为 0.071W/(m·K),比纯 PI 薄膜降低了 81%。从图 4 还可以看出,随着 SiO₂ 气凝胶含量的增加,SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(A)的导热系数下降趋势变得缓慢,而 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜(B)的导热系数下降趋势依然明显,说明该复合薄膜具有更低的导热系数,很大程度上降低了 PI 的热导率,提高了 PI 的隔热性能。这是因为在 PAA 聚合前加入 SiO₂ 气凝胶制备的复合薄膜中,气凝胶孔洞保存完好,能够充分发挥 SiO₂ 气凝胶的隔热效果。

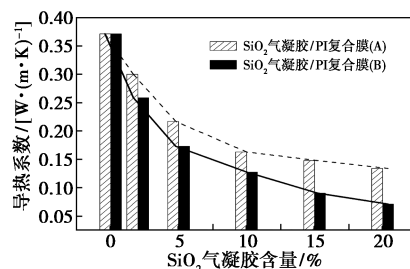


图 4 2 种 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜的导热系数图

3 结论

(1) 在 PAA 聚合前加入 SiO₂ 气凝胶,制备的 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜中气凝胶的分散性更好,材质均匀性好,能够保留气凝胶的孔洞结构。

(2) 在 PAA 聚合前加入 SiO₂ 气凝胶,能够得到热稳定性能优良的 SiO₂ 气凝胶/PI 复合薄膜。SiO₂ 气凝胶含量为 20% 时,复合薄膜的热失重初始温度由 363℃ 提高至 543℃,提高了 180℃;热失重 5% 时的温度由 508℃ 提高至 583℃,提高了 75℃;热失重 10% 的温度由 565℃ 提高至 598℃,提高了 33℃。

(3) 在 PAA 聚合前加入 SiO₂ 气凝胶,明显降低了 PI 薄膜的导热系数,提高了 PI 薄膜的隔热性能,当 SiO₂ 气凝胶含量为 20% 时,PI 薄膜的导热系数由 0.371W/(m·K) 降至 0.071W/(m·K),降低了 81%。

(下转第 102 页)