引用格式：董乐，马晟起，崔亓官，等．用于高效油水分离的聚酰亚胺复合气凝胶[J]．材料工程，2026，54(3)：49-58.
DONG Le，MA Shengqi，CUI Qiguan，et al. Polyimide composite aerogel for efficient oil-water separation[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(3)：49-58.

用于高效油水分离的聚酰亚胺复合气凝胶

董　乐[1]，马晟起[2]，崔亓官[3]，蒋诗才[3]，高洞庭[1]，李宗耀[1]，姚佳楠[1*]
（1 东华大学 材料科学与工程学院 先进纤维材料全国重点实验室 先进低维材料中心，上海 201620；
2 山东非金属材料研究所，济南 250031；3 中国航空制造技术研究院 复合材料技术中心，北京 101300）

摘要：聚酰亚胺气凝胶(PIA)具有优异的热稳定性、出色的力学性能以及良好的介电性能等，被广泛应用于航空航天、电子通讯以及吸附清洁等诸多领域。然而，PIA较高的收缩率和相对较差的疏水性，严重影响了其实际应用。为提升PIA的抗收缩性能以及疏水性能，本研究从聚酰亚胺分子结构设计入手，结合填料复合工艺，获得了低收缩率、高疏水、可油水分离的聚酰亚胺复合气凝胶(ACF/PIA)。ACF/PIA-10有着良好的尺寸稳定性(收缩率为12.7%)、力学性能(压缩强度为2.36 MPa)、防潮性能(接触角为111°)以及优异的热稳定性(热失重温度为519 ℃)。活性碳纤维的加入，在提高材料力学性能的同时优化了其孔隙结构。复合气凝胶对油类表现出较高的吸附能力，使其在吸附清洁领域具有可观的应用前景。

关键词：聚酰亚胺；活性碳纤维；气凝胶；疏水性；吸附性
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000117　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000117
中图分类号：TB332　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)03-0049-10

Polyimide composite aerogel for efficient oil-water separation

DONG Le[1]，MA Shengqi[2]，CUI Qiguan[3]，JIANG Shicai[3]，
GAO Dongting[1]，LI Zongyao[1]，YAO Jianan[1*]
（1 Center for Advanced Low-dimension Materials，State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials，College of Materials Science and Engineering，Donghua University，Shanghai 201620，China；2 Shandong Institute of Non-metallic Materials，Jinan 250031，China；3 Composite Technology Center，AVIC Manufacturing Technology Institute，Beijing 101300，China）

Abstract：Polyimide aerogel (PIA) possesses excellent thermal stability, remarkable mechanical properties, and good dielectric performance, *etc.*, and is extensively applied in domains such as aerospace, electronic communication, and adsorption cleaning. Nevertheless, the high shrinkage rate and inferior hydrophobic performance of PIA significantly impact its practical application. Herein, This study meticulously design the molecular structure of polyimide and integrates it with a composite filling process to fabricate a composite aerogel characterized by a low shrinkage rate and superior hydrophobicity. This innovative material is specifically tailored for efficient oil-water separation, aiming to enhance the anti-shrinkage and hydrophobic characteristics of polyimide aerogels (PIA). ACF/PIA-10 has superior dimensional stability (with the shrinkage up to 12.7%), high mechanical properties (with the compression strength up to 2.36 MPa), outstanding moisture resistance (with the contact angle up to 111°) and excellent thermal stability (with $T_{5\%}$ up to 519 ℃ in nitrogen). The addition of activated carbon fibers not only enhances the mechanical properties of the material but also optimizes its pore structure. The composite aerogel exhibits a high adsorption capacity for oils, which makes it have considerable application prospects in the field of adsorption cleaning.

Key words：polyimide；activated carbon fiber；aerogel；hydrophobicity；absorptivity

聚酰亚胺[1](polyimide,PI)是一类主链上含有酰亚胺环(—CO—N—CO—)的聚合物,其分子链中的芳杂环赋予了聚合物极高的刚性,而芳杂环的高共轭效应进一步增强了分子链之间的相互作用力,这使得聚酰亚胺具备了出色的力学性能、耐高温/低温、耐腐蚀、抗辐射、低热膨胀系数和低介电常数等多种特性[2-3]。鉴于聚酰亚胺优异的综合性能,研究人员结合了其与气凝胶的优点开发出了聚酰亚胺气凝胶(polyimide aerogel,PIA)。聚酰亚胺气凝胶材料在保持自身出色性能的基础上展现出轻质、柔性以及更佳的结构可设计性,这进一步扩大了气凝胶材料在半导体存储、航空航天、电子通讯、隔热阻燃以及吸附清洁等领域的应用前景[4-8]。

随着科技进步和工业快速发展,现代社会对高性能、多功能、轻量化材料的需求激增,促进了聚酰亚胺气凝胶材料的迅速发展,同时针对其在制备和高温应用中收缩严重的问题,研究人员进行了大量研究工作[9]。在聚酰亚胺体系中引入交联结构与填料均可以显著改善这一问题,二者分别通过形成交联网络结构与补强作用提升气凝胶骨架强度,从而降低收缩率。然而,价格高昂的交联剂使其难以进行大规模的生产和应用[10]。与化学交联法相比,填料增强法的工艺更加简单,增强填料的引入在抑制气凝胶收缩的同时也能够赋予气凝胶功能性,常见的填料包括碳纳米管、MXene、碳纳米纤维等[11-13]。活性碳纤维(ACF)具有较高的比表面积、均匀的孔结构以及便于改性等优点而被广泛应用在污水处理、复合电极材料、医药载体等领域。Cao等[14]将棉花在CO_2气氛下热解制备了具有高比表面积的活性碳纤维气凝胶(ACFA)。得益于活性碳纤维发达的孔隙结构,活性碳纤维气凝胶对于亚甲基蓝有着极强的吸附能力(最大单层吸附量达204 mg/g)。然而,鲜有文献报道以活性碳纤维为填料制备聚酰亚胺基复合气凝胶,并对其综合性能进行研究。

聚酰亚胺气凝胶的亲水性是限制其应用的另一重要因素,由于分子中包含了大量如酰亚胺基团之类的极性基团,并且气凝胶的多微孔结构具有强烈的毛细作用力,这使得聚酰亚胺气凝胶极易从环境中吸收水分进而破坏气凝胶的多孔结构影响其性能[15]。近年来,通过分子结构的精细设计与孔形貌的精确调控,已成为提升聚酰亚胺气凝胶疏水性能的研究热点。Li等[16]通过使用含氟的二胺单体降低了材料的表面能,提高了气凝胶的疏水性能,制备的气凝胶吸水率低至19%。但是含氟单体价格昂贵,合成工艺复杂,且在使用过程中易造成环境污染。Meador等[17]为改善气凝胶的疏水性能,在气凝胶的骨架中引入了聚丙二醇(PPG)。改性后的气凝胶接触角提高至80°~90°,吸水率低至20%,表现出极高的防潮性。PPG的加入同时提高了气凝胶的抗收缩性能和力学性能。但是该方法制备的气凝胶热稳定性较差,难以满足高温条件下的使用要求。聚酰亚胺气凝胶通过疏水改性,能够显著提升其在多领域的应用潜力。结合其优异的综合性能与功能填料的复合改性,聚酰亚胺气凝胶为解决实际技术难题提供了新思路。高疏水、低收缩、功能化的聚酰亚胺气凝胶在未来各领域有着巨大的应用价值。

为制备高疏水、可油水分离的高性能聚酰亚胺复合气凝胶,本工作从聚酰亚胺分子结构设计入手,结合填料复合工艺,获得了低收缩率、高疏水、可油水分离的聚酰亚胺复合气凝胶。采用含甲基结构的双酚A型二醚二酐(BPADA)和4,4′-二氨基二苯醚(4,4′-ODA)为原料,活性碳纤维(ACF)作为功能填料,通过冷冻干燥与热亚胺化反应制备了活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶(ACF/PIA)。活性碳纤维通过优化孔隙结构以及机械增强的方式,显著改善了聚酰亚胺气凝胶对油类的吸附性能,尤其适用于工业场景中油类的捕获与回收。通过对材料的设计,实现多功能性聚酰亚胺气凝胶的制备,极大地扩展了气凝胶在极端环境下的应用场景。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

双酚A型二醚二酐(BPADA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),购于上海泰坦科技股份有限公司;4,4′-二氨基二苯醚(4,4′-ODA)、三乙胺(TEA),购于上海麦克林生化科技股份有限公司;活性碳纤维购于南通森友碳纤维有限公司;矿物油购于成都盛拓达油脂有限公司;所用的水为实验室自制的去离子水,以上实验材料均没有经过进一步纯化和处理。

1.2 前驱体聚酰胺酸合成

聚酰胺酸(PAA)的制备如图1所示。称取6.01 g的4,4′-ODA,加入147.75 g的DMAc搅拌溶解,后将其放入冰水浴中搅拌至完全溶解。将等摩尔质量的BPADA少量多次地加入到上述溶液中,加入剩余的DMAc,在氮气的保护下继续搅拌12 h,得到固含量为10%(质量分数,下同)的PAA溶液。将PAA溶液缓慢倒入去离子水中,析出固体,过滤并粉碎后使用去离子水多次洗涤。随后将洗涤后的PAA粉置于真空烘箱70 ℃干燥12 h,最终得到干燥的PAA粉末。

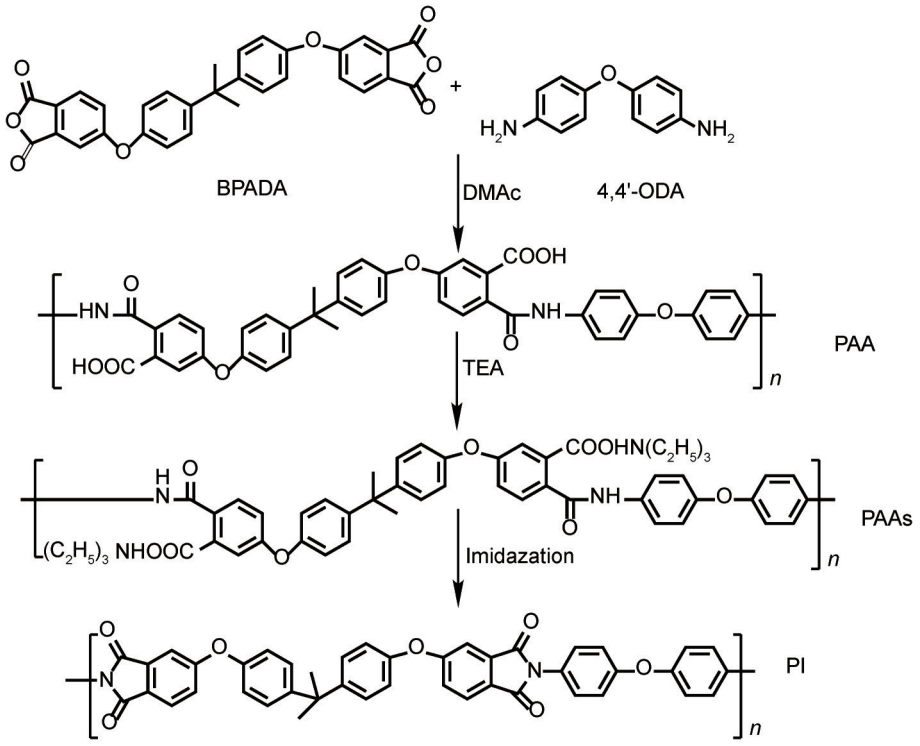


图 1　聚酰亚胺合成路线

Fig.1　Preparation process of polyimide

1.3　活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶制备

聚酰亚胺复合气凝胶制备如图 2 所示。称取 2 g 的 PAA 粉末，加入到 38 g 溶有 TEA 的水溶液中，搅拌得到固含量 5% 的聚酰胺酸盐（PAAs）溶液。将活性碳纤维（ACF）分批加入到聚酰胺酸盐溶液中搅拌 3 h，将溶液倒入模具放入冰箱中冷冻，待其凝固后转移至冷冻干燥机干燥 48 h，得到活性碳纤维/聚酰胺酸盐（ACF/PAAs）气凝胶。将 ACF/PAAs 气凝胶放入真空烘箱中逐步升温热亚胺化，其升温程序为：150 ℃×1 h，200 ℃×1 h，250 ℃×2 h，最终得到活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶（ACF/PIA）。样品命名为 ACF/PIA-*X*，其中 *X* 为活性碳纤维占聚酰亚胺基体的质量分数（10%、20%、30%），未添加活性碳纤维的聚酰亚胺气凝胶样品命名为 PIA。

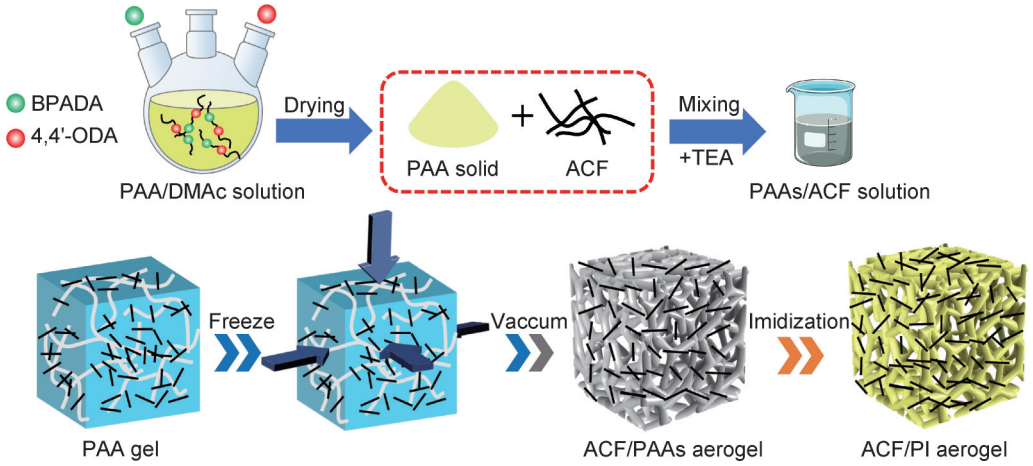


图 2　ACF/PIA 制备流程示意图

Fig.2　Schematic diagram of ACF/PIA preparation process

1.4　测试与表征

采用 TENSOR Ⅱ型的傅里叶变换红外光谱仪和 Ascend-400 型核磁共振波谱仪测试样品的化学结构。采用 Regulus 8230 型台式扫描电子显微镜对气凝胶样品的孔隙结构进行表征。采用 DSC 250 型的差示扫描量热仪测试样品的玻璃化转变温度。采用 TGA

550型的热重分析仪测试样品的热稳定性。采用型号为Instron 5982的万能试验机测试样品的力学性能。采用型号为XG-CAMC3的接触角测量仪测量样品的接触角。

通过测量样品的质量及体积计算材料的密度、孔隙率和收缩率。采用游标卡尺测量模具与复合气凝胶的尺寸，计算得出复合气凝胶的收缩率，气凝胶收缩率通过式(1)计算。通过电子天平测出复合气凝胶的质量，通过式(2)，(3)计算得出复合气凝胶样品密度及孔隙率。

$$S=\left(1-\frac{L_0}{L_1}\right)\times 100\% \tag{1}$$

式中：S为样品收缩率，%；L_0为气凝胶样品长度，mm；L_1为模具长度，mm。

$$\rho=\frac{m}{V} \tag{2}$$

式中：ρ为样品密度，mg/cm^3；m为气凝胶样品质量，mg；V为气凝胶样品体积，cm^3。

$$P=\left(1-\frac{\rho}{\rho_1}\right)\times 100\% \tag{3}$$

式中：P为样品孔隙率，%；ρ为样品密度，mg/cm^3；ρ_1为聚酰亚胺骨架与活性碳纤维复合密度，mg/cm^3。

通过测量样品在吸附前后的质量变化评定其吸附性能。使用电子天平称量气凝胶样品的质量，记为m_0。然后将气凝胶样品分别置于水和矿物油中，浸泡24 h，取出并擦除其表面的溶剂，称量其质量为m_1。复合气凝胶的吸收能力A(%)计算公式如式(4)所示：

$$A=\frac{m_1-m_0}{m_0}\times 100\% \tag{4}$$

在吸附实验的基础上，对ACF/PIA进行动力学研究，采用拟一级动力学模型(5)、拟二级动力学模型(6)分析复合气凝胶对矿物油的吸附动力学。

$$Q_t=Q_e\left(1-e^{-k_1t}\right) \tag{5}$$

$$Q_t=\frac{k_2Q_e^2t}{1+k_2Q_et} \tag{6}$$

式中：Q_t为吸附时间t的吸附量，g·g^{-1}；Q_e为吸附平衡时的吸附量，g·g^{-1}；t为吸附时间，min；k_1、k_2分别为拟一级动力学和拟二级动力学方程的速率常数。

2 结果与分析

2.1 活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶结构表征

通过冷冻干燥和热亚胺化反应制备了活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶(ACF/PIA)，图3(a)，(b)的照片直观展现了复合气凝胶具有轻质、高强的特点。通过红外光谱与核磁共振谱图证明复合气凝胶成功制备。图4(a)是ACF/PAAs与ACF/PIA样品的红外光谱。由图4(a)可知，ACF/PIA谱图中存在酰亚胺基团的特征峰：波数位于1775、1712 cm^{-1}的特征峰分别对应酰亚胺环中C═O的不对称伸缩振动、对称伸缩振动，1370 cm^{-1}处为酰亚胺C—N—C伸缩振动峰，1238 cm^{-1}处为聚酰亚胺分子中C—O伸缩振动峰，740 cm^{-1}处为酰亚胺环中C═O的弯曲振动峰。与ACF/PAAs的红外谱图相比较，酰胺酸中的C═O伸缩振动峰(1660 cm^{-1})以及C—N伸缩振动峰(1545 cm^{-1})的消失，表明复合气凝胶热亚胺化的完成[18]。图4(b)是PIA的核磁碳谱(^{13}C NMR)，谱图中化学位移在31.04和42.58的谱峰分别属于二酐单体中的甲基和季碳峰，化学位移在166.83和166.87处有一对重叠的双峰，这与酰亚胺环上的羰基碳的吸收峰对应[19]。核磁谱图中位于110～164处的谱峰则对应聚酰亚胺苯环碳的吸收峰，进一步表明成功制备了聚酰亚胺气凝胶。

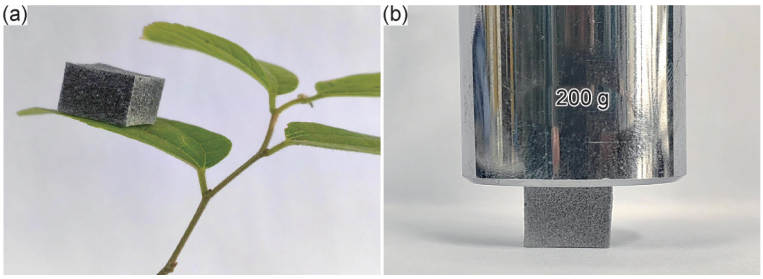


图3 ACF/PIA在叶片上的照片(a)及其加载200 g后的照片(b)

Fig.3 Photograph of ACF/PIA on blade(a) and after loading 200 g weight(b)

聚酰亚胺气凝胶在制备的过程中，不可避免地会发生收缩。气凝胶在收缩过程中会引起内部孔径的变化，导致气凝胶孔结构完整性变差甚至塌陷，进而降低气凝胶的隔热和力学性能，而填料的加入能够有效降低气凝胶收缩率。ACF/PIA的收缩率、密度和孔隙率分别如图5(a)，(b)所示。随活性碳纤维含量增

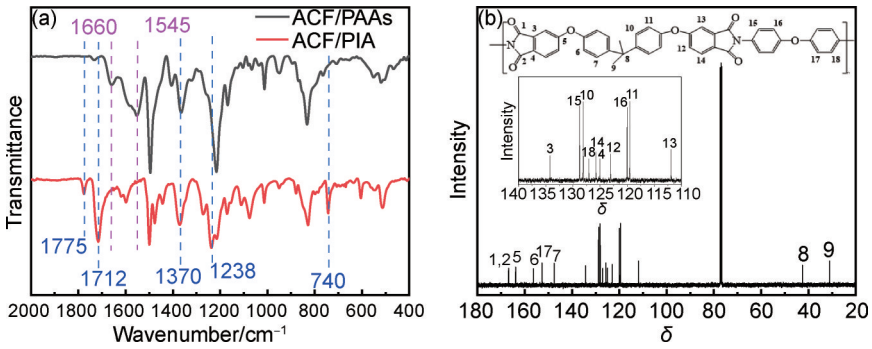


图 4　ACF/PAAs、ACF/PIA 的红外光谱(a)和 PIA 的 ^{13}C NMR 谱(b)

Fig.4　FT-IR spectra of ACF/PAAs and ACF/PIA(a) and ^{13}C NMR spectrum of PIA(b)

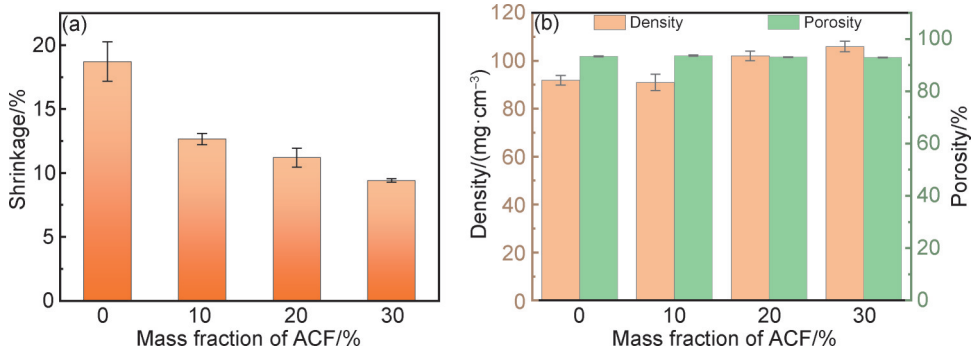


图 5　ACF/PIA 的收缩率(a)、密度和孔隙率(b)

Fig.5　Shrinkage rate(a), density and porosity(b) of ACF/PIA

加，气凝胶密度略有增加，从 91 mg/cm^3 增加到 105 mg/cm^3；收缩率逐渐降低，从 18.7% 降至 9.4%。与文献报道(表 1)[16,20-23]的其他聚酰亚胺气凝胶基复合材料相比，ACF/PIA 表现出超低的收缩率，主要是因为复合气凝胶在制备过程中，活性碳纤维的加入起到了良好的支撑作用，避免了多孔结构的崩溃，抑制了气凝胶的收缩。由于内部良好的多孔结构，使 ACF/PIA 具有较高的孔隙率，均为 93% 左右。

表 1　聚酰亚胺气凝胶基复合材料的密度、收缩率、孔隙率和接触角

Table 1　Density, shrinkage rate, porosity and contact angle of polyimide aerogel-based composite materials

Sample	Density/(mg·cm^{-3})	Shrinkage/%	Porosity/%	Contact angle/(°)	Ref.
PIAM-2	153	16.6		107	[16]
Sample 7-3	142	14.1	90.3	116	[20]
PI-TPU20	193	5.1	86.3	110	[21]
PI-37.5	181	19.0	88.4	112	[22]
PI-100	246	15.7		132	[23]
ACF/PIA-10	91	12.7	93	111	This work

2.2　活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶形貌结构

通过扫描电镜研究了不同活性碳纤维添加量的 ACF/PIA 的形态特征，如图 6 所示。ACF/PIA 的内部呈现“蜂窝状”孔隙结构，孔洞大小不一，且基本为圆形或椭圆形形状，气凝胶内部完整丰富的多孔结构使其具有较高的比表面积和孔隙率。从图 6(b)～(d)中可以观察到活性碳纤维均匀分布在气凝胶的孔壁，对聚酰亚胺基体起到了支撑作用，提升了气凝胶骨架强度，抑制其在热亚胺化过程中的收缩。此外，随着活性碳纤维含量的增加，气凝胶的孔径也随之增大，从约 60 μm 增加至约 90 μm，印证了在收缩率测试中，活性碳纤维的加入可以降低热亚胺化过程中气凝胶的收缩。气凝胶微观形貌如图 6(e)所示，可以观察到气凝胶的孔壁内部含有大量多孔结构，使得所制备气凝胶具有低密度、高孔隙率的特点。此外，孔壁内部的精细多孔结构为孔壁提供了稳固的支撑，赋予了气凝胶良好的力学性能。图 6(f)为活性碳纤维的形貌图，低倍率下纤维表面有一些斑点和裂纹，但整体是

平滑的。当SEM放大倍数在10万倍时，可以观察到纤维表面微观结构的大致轮廓，其表面由无数的片状结构组成，片状结构之间可以认为是孔，孔的大小基本在几个纳米，形状为狭缝形[24]。

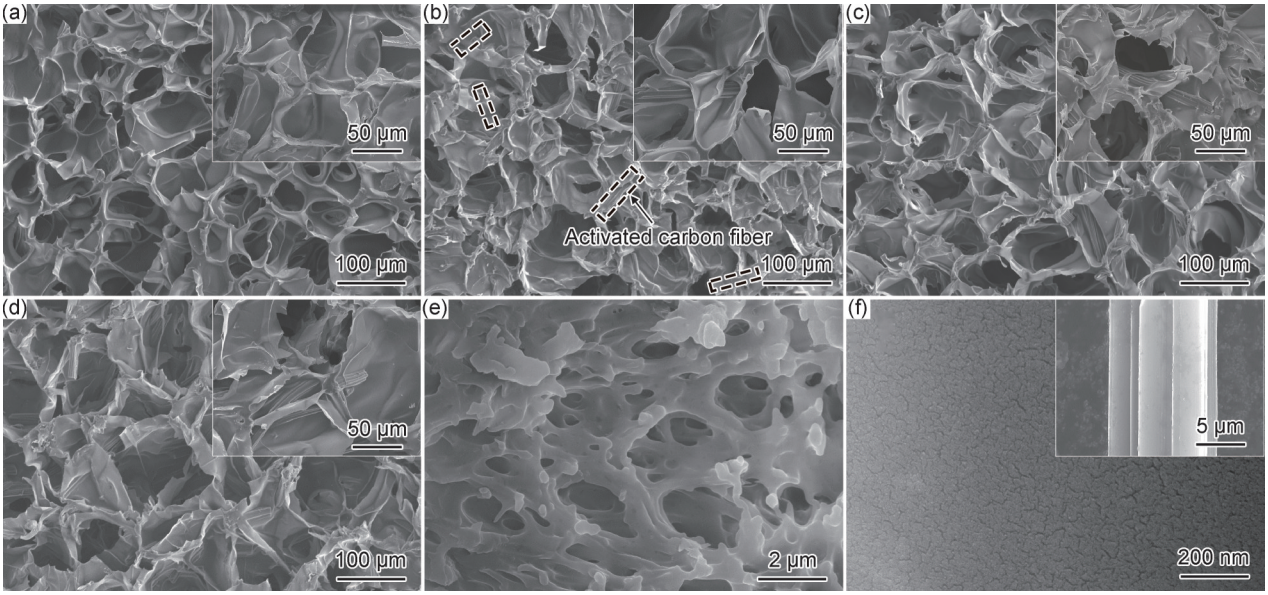


图6 PIA、ACF/PIA和ACF的SEM图

(a)PIA;(b)ACF/PIA-10;(c)ACF/PIA-20;(d)ACF/PIA-30;(e)PIA(放大图);(f)ACF

Fig.6 SEM images of PIA, ACF/PIA and ACF

(a)PIA;(b)ACF/PIA-10;(c)ACF/PIA-20;(d)ACF/PIA-30;(e)PIA (enlarged view);(f)ACF

2.3 活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶热性能

ACF/PIA的热性能采用TGA、DSC进行测定，图7(a)为气凝胶的DSC曲线，PIA与ACF/PIA的玻璃化转变温度均为220 ℃，这主要是由于活性碳纤维与聚酰亚胺基体是物理共混体系，对聚合物链段在玻璃化转变温度的改变没有显著影响。进一步通过TGA测试对气凝胶热性能进行表征。图7(b)中活性碳纤维在600 ℃的氮气环境中几乎不发生分解，这归因于炭材料杰出的热性能。PIA的$T_{d5\%}$为505 ℃，ACF/PIA的$T_{d5\%}$为519 ℃，进一步表明将活性碳纤维引入聚酰亚胺气凝胶能够提高体系热稳定性，从而制备高性能气凝胶材料。TGA与DSC测试结果表明活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶具有较高的耐温等级。

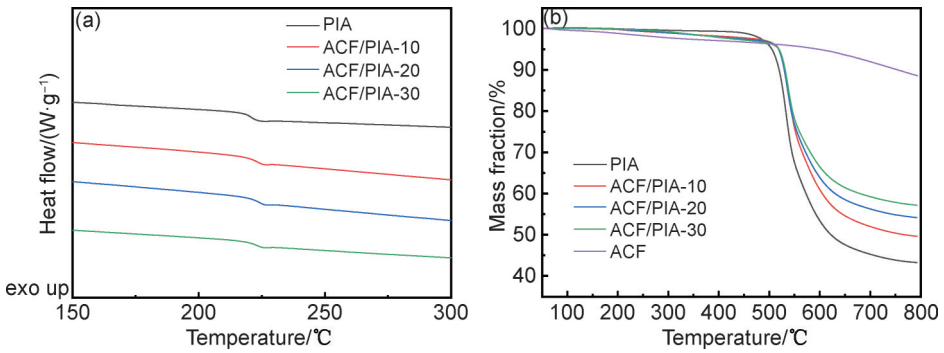


图7 PIA、ACF/PIA的DSC曲线(a)和TGA曲线(b)

Fig.7 DSC(a) and TGA(b) curves of PIA and ACF/PIA

2.4 活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶力学性能

为探究活性碳纤维添加量对复合气凝胶样品力学性能的影响，对ACF/PIA进行压缩实验，不同活性碳纤维添加量制备的复合气凝胶在压缩过程中的应力-应变曲线如图8所示。从图中可以看到，气凝胶的压缩过程大致可以分为三个阶段：首先是弹性形变阶段，此时应变小于10%；随后进入塑性形变的平台区，应变范围为10%至40%，气凝胶开始出现永久变形；最后是压实区，过度的压缩使气凝胶被压实，压缩曲线的斜率随着应力的增加逐渐增大。气凝胶的球状

孔结构，使其在压缩过程中受力均匀，不会出现明显的屈服，因此应力-应变曲线中没有屈服行为。气凝胶的压缩强度和模量随活性碳纤维含量的增加而增大，在应变为 70% 时，ACF/PIA-30 的压缩强度为 2.86 MPa，远高于纯聚酰亚胺气凝胶的压缩强度 1.63 MPa，说明活性碳纤维的加入能够对聚酰亚胺气凝胶骨架起到良好的补强作用，使复合气凝胶力学性能得到提升。

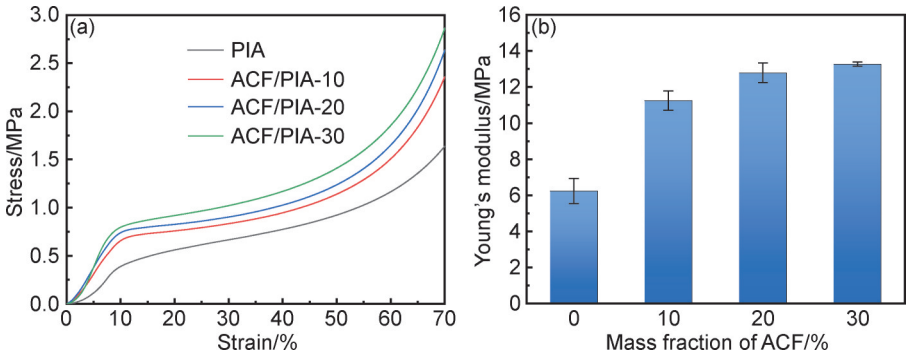


图 8　ACF/PIA 的应力-应变曲线(a)和杨氏模量(b)

Fig.8　Stress-strain curves(a) and Young's modulus (b) of ACF/PIA

2.5　活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶防潮性能

聚酰亚胺气凝胶由于分子结构中含有亲水亚胺环以及醚基、羰基等亲水基团，通常表现为亲水性。当聚酰亚胺气凝胶在潮湿环境中使用时，水蒸气会在气凝胶的孔隙中凝结并产生毛细力，从而使气凝胶的结构发生崩溃。对聚酰亚胺气凝胶进行疏水改性以改善材料的防潮性，将进一步拓展其在吸附领域的应用场景。

本研究通过分子结构设计，制备了具有较低表面能的聚酰亚胺复合气凝胶，极大提高了材料的疏水性。如图 9(a)所示，ACF/PIA 的接触角随着活性碳纤维含量的增加从 111°降低至 101°，这是由于活性碳纤维表面富含羧基、酚羟基、内酯基等含氧亲水官能团，降低了材料的接触角[25]。此外，活性碳纤维的加入虽然降低了材料的接触角，但是复合气凝胶仍具有相当的疏水性(ACF/PIA-30 的接触角 101°)，这得益于在聚酰亚胺气凝胶的制备过程中，引入了含有甲基的二酐单体，疏水性基团甲基(—CH_3)可以降低表面能，提高了材料疏水性[26]。图 9(b)吸水率测试也表明，聚酰亚胺复合气凝胶有着良好的疏水性，ACF/PIA-10 在 24 h 的吸水率仅为 6.5%。图 9(c)为 ACF/PIA-10 与水的接触角随时间变化的图像。样品起始接触角为 112°，3 min 后样品接触角趋于稳定，5 min 时其接触角仍能达到 106°。相较于表 1 其他相关文

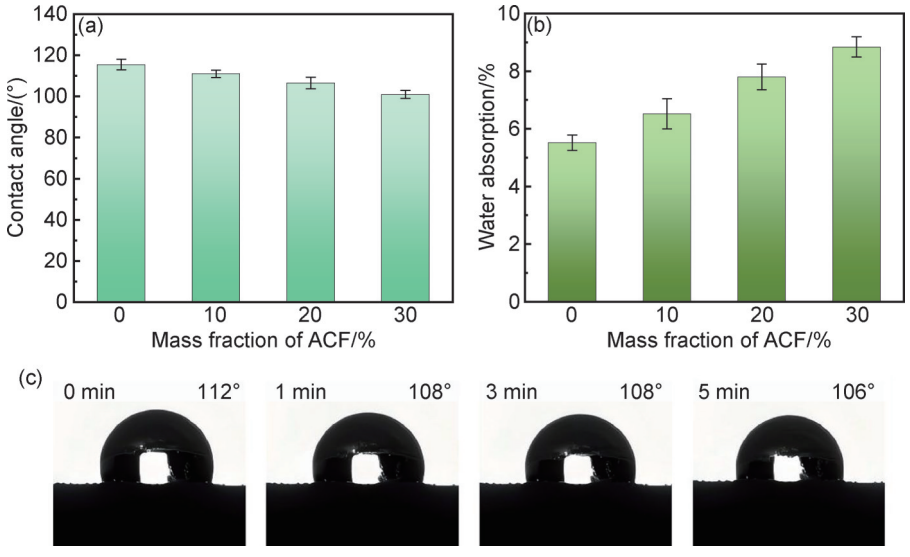


图 9　ACF/PIA 防潮性能

(a)ACF/PIA 的接触角；(b)ACF/PIA 的吸水率；(c)ACF/PIA-10 的接触角随时间变化

Fig.9　Moisture-proof performance of ACF/PIA

(a)contact angle of ACF/PIA; (b)water adsorption of ACF/PIA; (c)contact angle of ACF/PIA-10 varies with time

献的报道，采用含疏水甲基结构单体的活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶同样表现出优异的防潮性能。

2.6 活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶吸附性能

在对活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶（ACF/PIA）进行了多项测试后，观察到其具有丰富的孔结构，出色的机械强度和优异的热稳定性。复合气凝胶因其良好的疏水性使其非常适合用作有机污染物/油的吸附材料。

图 10（a）探究了活性碳纤维添加量对于矿物油吸附效果的影响。活性碳纤维的引入，提高了复合气凝胶对矿物油的吸附性能。从气凝胶的扫描电镜图中可以观察到，活性碳纤维嵌入到气凝胶的多孔网络中，其表面丰富的微孔/介孔结构，与气凝胶在制备过程中产生的介孔/大孔互补，形成分级多孔结构，为矿物油的吸附提供了更多活性位点。此外，活性碳纤维作为增强相，可有效抑制纯聚酰亚胺气凝胶在吸附溶胀过程中的结构塌缩，维持孔隙连通性，大大提高了材料的使用寿命。随着活性碳纤维含量的提高，复合气凝胶对矿物油的吸收效果减弱。推测是当活性碳纤维含量过高时，聚酰胺酸盐溶液难以均匀分散，导致活性碳纤维团聚。团聚的活性碳纤维内部孔隙无法被矿物油分子接触，实际参与吸附的活性位点减少。

图 10（b）为 ACF/PIA-10 的吸附动力学曲线，拟合参数如表 2。由图 10（b）可知，ACF/PIA-10 对矿物油的吸附速率在初期呈现快速上升的趋势，之后速率逐渐缓慢至吸附平衡。由表 2 可知，拟一级吸附动力学方程的拟合相关系数 R^2 大于拟二级吸附动力学方程，且拟合后的值 Q_{e1}（5.1157 $g\cdot g^{-1}$）与实际测量值（5.16 $g\cdot g^{-1}$）更加符合。因此，拟一级动力学方程更适合描述 ACF/PIA-10 对矿物油的吸附过程，ACF/PIA-10 可以快速吸附水面的矿物油，吸附过程受物理和化学作用影响，主要受物理作用控制。图 10（c）测试了气凝胶样品的油水分离效果，复合气凝胶 ACF/PIA-10 能够有效吸收水面上的油层。表 3[16,20,27-28] 列举了文献报道的疏水改性气凝胶对油类的吸附性能，可以看到 ACF/PIA-10 的吸附性能（547%）优于其他文献报道的气凝胶样品。吸附测试的结果表明，复合气凝胶在油水的高效分离方面具有很大的应用前景。

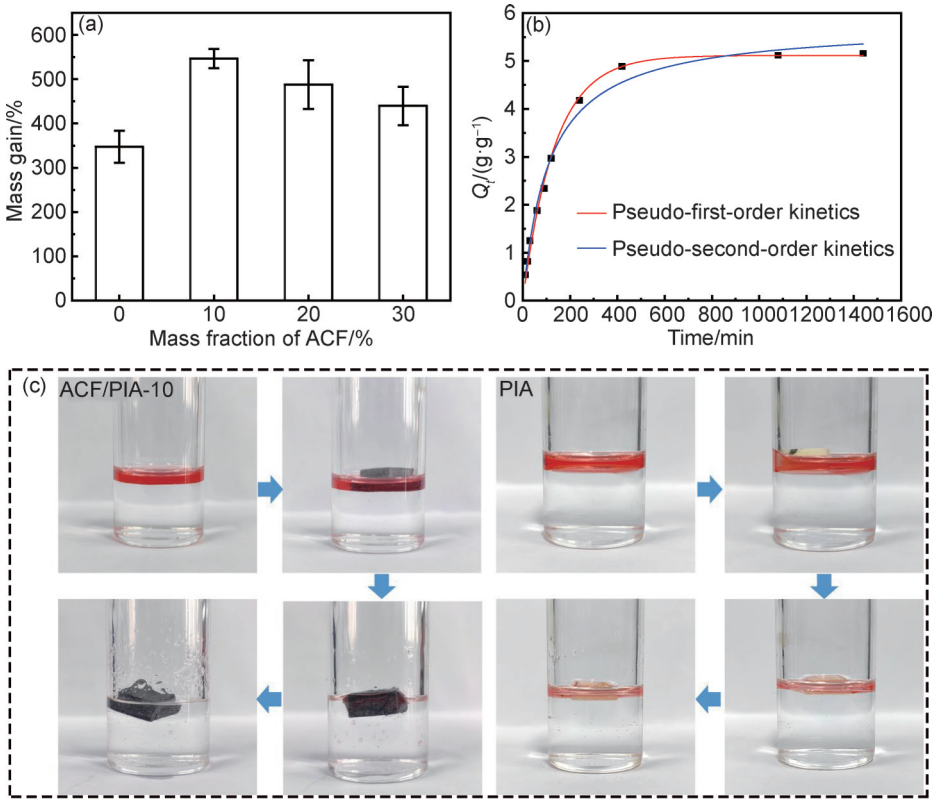


图 10 ACF/PIA 吸附性能

（a）对矿物油的吸收能力；（b）ACF/PIA-10 吸附动力学曲线；（c）油水分离照片

Fig.10 Adsorption performance of ACF/PIA

(a)absorption capacity for mineral oil; (b)adsorption kinetics curve of ACF/PIA-10; (c)images of oil-water separation of ACF/PIA-10 and PIA

表 2　ACF/PIA-10 的拟一级、拟二级动力学模型参数

Table 2　Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model parameters of ACF/PIA-10

Pseudo-first-order kinetics			Pseudo-second-order kinetics		
Q_{e1}/(g·g^{-1})	k_1/min^{-1}	R^2	Q_{e2}/(g·g^{-1})	k_2/(g·g^{-1}·min^{-1})	R^2
5.1157	0.0074	0.9951	5.7725	0.0015	0.9886

表 3　文献报道的气凝胶基复合材料的吸水率以及吸油率

Table 3　Water absorption, oil absorption of aerogel-based composite materials reported in literature

Sample	Water absorption/%	Oil absorption/%	Ref.
PIAM-3	57	342	[16]
Sample 7-3	14	386	[20]
PI-mCNT$_{1.0}$-ODA		447	[27]
H-PUA-S12		327	[28]
ACF/PIA-10	6.5	547	This work

3　结论

(1)采用BPADA与4,4′-ODA为原料,ACF作为功能填料,通过冷冻干燥和热亚胺化制备了低成本、绿色环保、高疏水、可油水分离的高性能活性碳纤维/聚酰亚胺气凝胶。

(2)随着ACF含量的增加,ACF/PIA的密度从91 mg/cm^{3}增至105 mg/cm^3,收缩率由18.7%降至9.4%。ACF的加入对聚酰亚胺基体起到了良好的支撑作用,避免了多孔结构的崩溃,抑制了气凝胶的收缩。

(3)ACF/PIA具有良好的热性能和力学性能,氮气氛围下5%热失重温度519 ℃,玻璃化转变温度为220 ℃。作为增强相添加的ACF,极大地提高了复合气凝胶的力学性能,在应变为70%时,ACF/PIA-30的压缩强度为2.86 MPa,远高于纯聚酰亚胺气凝胶的压缩强度1.63 MPa。

(4)ACF/PIA-10水接触角为111°,其吸水率仅为6.5%,展现出优异的防潮性能。此外,ACF/PIA对于油类也表现出较高的吸附能力,其吸油率最高可达547%。以上结果表明,ACF/PIA可作为一种极端条件下的环保工程材料,应用于油水分离、污水净化等领域。

参考文献

[1] SROOG C E. Polyimides[J]. Progress in Polymer Science, 1991, 16(4): 561-694.

[2] 刘婷, 刘源, 王晓栋, 等. 聚酰亚胺气凝胶材料的制备及其应用[J]. 工程科学学报, 2020, 42(1): 39-47.
LIU T, LIU Y, WANG X D, et al. Preparation and application of polyimide aerogel materials[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(1): 39-47.

[3] 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 L H, SHEN D, XIE F, et al. Progress in the preparation of polyimide aerogels and their functionalized modification[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 143-148.

[4] KUROSAWA T, HIGASHIHARA T, UEDA M. Polyimide memory: a pithy guideline for future applications[J]. Polym Chem, 2013, 4(1): 16-30.

[5] XI S, WANG Y, ZHANG X, et al. Fire-resistant polyimide-silica aerogel composite aerogels with low shrinkage, low density and high hydrophobicity for aerospace applications[J]. Polymer Testing, 2023, 129: 108259.

[6] AGHABABAEI TAFRESHI O, SAADATNIA Z, GHAFFARI-MOSANENZADEH S, et al. Flexible, thermally stable, and ultra lightweight polyimide-CNT aerogel composite films for energy storage applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(43): 50360-50377.

[7] MA S, WANG C, CONG B, et al. Anisotropic all-aromatic polyimide aerogels with robust and high-temperature stable properties for flexible thermal protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134047.

[8] GAO Y, DONG C, ZHANG F, et al. Constructing polyimide aerogels with carboxyl for CO_2 adsorption[J]. Polymers, 2022, 14(3): 359.

[9] CHEN W, ZHOU X, WAN M, et al. Recent progress on polyimide aerogels against shrinkage: a review[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(28): 13233-13263.

[10] WU T, DONG J, DE FRANCE K, et al. Fabrication of polyimide aerogels cross-linked by a cost-effective amine-functionalized hyperbranched polysiloxane (NH_2-HBPSi)[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(9): 3876-3885.

[11] MA S, JIA T, WANG C, et al. Anisotropic MWCNT/polyimide aerogels with multifunctional EMI shielding and strain sensing capabilities[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 163: 107208.

[12] CHAO M, CHU N, ZHANG B, et al. MXene/carbon fiber/polyimide composite aerogel for multifunctional microwave absorption[J]. Composites Communications, 2024, 46: 101837.

[13] 章玲, 王雪, 李家强, 等. 碳纳米纤维增强聚酰亚胺复合气凝胶的合成与性能[J]. 材料工程, 2022, 50(1): 125-131.
ZHANG L, WANG X, LI J Q, et al. Synthesis and properties of carbon nanofiber reinforced polyimide composite aerogels[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(1): 125-131.

[14] CAO J, MA Y. Direct preparation of activated carbon fiber aero-

gel *via* pyrolysis of cotton under CO_2 atmosphere and its adsorption of methylene blue[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2020, 42(9): 1108-1117.

[15] 王昱, 张鸿飞, 向戬, 等. 聚酰亚胺气凝胶疏水改性研究进展[J]. 云南化工, 2023, 50(增刊1): 77-81.
WANG Y, ZHANG H F, XIANG J, et al. Research progress of hydrophobic modification for polyimide aerogels [J]. Yunnan Chemical Technology, 2023, 50(Suppl 1): 77-81.

[16] LI D, LU Z, KE Z, et al. Moisture resistant polyimide aerogel membranes with low dielectric constant and super thermal insulation for electronic device under harsh environment[J]. Polymer, 2024, 290: 126478.

[17] MEADOR M A B, AGNELLO M, MCCORKLE L, et al. Moisture-resistant polyimide aerogels containing propylene oxide links in the backbone[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(42): 29073-29079.

[18] 储娜, 李彦明, 骆春佳, 等. MWCNTs-ODA/Ag/聚酰亚胺复合薄膜的制备与性能[J]. 材料工程, 2023, 51(6): 75-82.
CHU N, LI Y M, LUO C J, et al. Preparation and properties of MWCNTs-ODA/Ag/polyimide composite films[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(6): 75-82.

[19] 周子南, 孙振华, 吴盛容, 等. 聚醚酰亚胺(YS-30)链结构的1D和2DNMR谱分析[J]. 波谱学杂志, 1994, 11(2): 149-155.
ZHOU Z N, SUN Z H, WU S R, et al. 1D and 2D NMR spectrum analysis of chain structure of polyetherimide (YS-30)[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 1994, 11(2): 149-155.

[20] WU T, DONG J, GAN F, et al. Low dielectric constant and moisture-resistant polyimide aerogels containing trifluoromethyl pendent groups[J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 595-605.

[21] ZHAO X, SU M, YU S, et al. Surface modification of polyimide aerogel by thermoplastic polyurethane for enhanced mechanical strength and thermal insulation performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(22): 29282-29290.

[22] QIAO S, KANG S, HU Z, et al. Moisture-resistance, mechanical and thermal properties of polyimide aerogels[J]. Journal of Porous Materials, 2020, 27(1): 237-247.

[23] WU S, DU A, HUANG S, et al. Solution-processable polyimide aerogels with high hydrophobicity[J]. Materials Letters, 2016, 176: 118-121.

[24] 杨全红, 郑经堂, 王茂章, 等. 用SEM和XRD研究改性活性碳纤维的结构[J]. 新型碳材料, 1998, 13(4): 60-64.
YANG Q H, ZHENG J T, WANG M Z, et al. XRD and SEM investigation of the microstructures of modified ACF [J]. New Carbon Materials, 1998, 13(4): 60-64.

[25] 姚炜屹, 王际童, 乔文明, 等. 活性碳纤维孔结构和表面含氧官能团对甲醛吸附性能的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2019, 45(5): 697-703.
YAO W Y, WANG J T, QIAO W M, et al. Effect of pore structure and surface oxygen-containing groups of activated carbon fiber on formaldehyde adsorption performance[J]. Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2019, 45(5): 697-703.

[26] LI X, WANG J, ZHAO Y, et al. Template-free self-assembly of fluorine-free hydrophobic polyimide aerogels with lotus or petal effect[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(19): 16901-16910.

[27] ZHANG D, LIN Y, WANG W, et al. Mechanically strong polyimide aerogels cross-linked with dopamine-functionalized carbon nanotubes for oil absorption[J]. Applied Surface Science, 2021, 543: 148833.

[28] 吴阳凤, 周虎, 刘峥. 疏水性SiO_2/聚氨酯气凝胶的制备及其油水分离性能研究[J]. 山东化工, 2024, 53(9): 68-72.
WU Y F, ZHOU H, LIU Z. Preparation and oil-water separation performance of polyurethane/SiO_2 aerogel [J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(9): 68-72.

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFB3709401)
收稿日期:2025-02-28;**录用日期**:2025-04-16
通讯作者:姚佳楠(1990—),女,副教授,硕士生导师,研究方向为高性能热塑性复合材料,联系地址:上海市松江区人民北路2999号东华大学材料科学与工程学院(201620),E-mail:yjn@dhu.edu.cn

(本文责编:解 宏)