



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112266611 B

(45) 授权公告日 2023.05.05

(21) 申请号 202011094375.0

(22) 申请日 2020.10.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112266611 A

(43) 申请公布日 2021.01.26

(73) 专利权人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路350号
2号楼1110信箱

(72) 发明人 张献 张乾 丁欣 张萍 郑康
田兴友

(74) 专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务
所(普通合伙) 34118
专利代理师 魏玉娇

(51) Int. Cl.
C08L 79/08 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111454451 A, 2020.07.28

CN 103570946 A, 2014.02.12

CN 104587919 A, 2015.05.06

王进贤. 静电纺丝技术与无机纳米材料合成.《静电纺丝技术与无机纳米材料合成》.2012, Xu lubo等.A facile assembly of polyimide/graphene core-shell structured nanocomposites with both high electrical and thermal conductivities.《Composites: Part A》.2016,第84卷

Cao lei等.Preparation of highly thermally conductive and electrically insulating PI/ BNNSs nanocomposites by hot-pressing self-assembled PI/ BNNSs microspheres.《Composites Part B》.2020,第188卷

审查员 宋镇宇

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

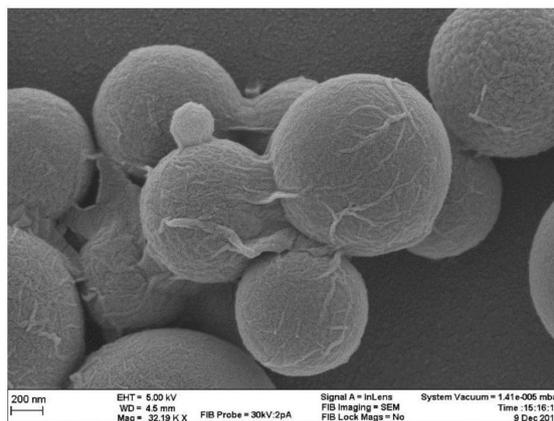
(54) 发明名称

一种功能化聚酰亚胺复合微球及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种功能化聚酰亚胺复合微球及其制备方法,所述制备方法包括制备聚酰胺酸微球、聚酰胺酸微球的前处理、聚酰胺酸微球的功能化、制备功能性聚酰亚胺微球几个步骤;该方法利用该功能化微球利用聚酰亚胺的前驱体——聚酰胺酸微球表面活性基团较多、易进行表面改性的优点,以氢键以及静电吸附力为结合能,实现了导热填料、导电填料、光催化填料等功能材料在聚酰胺酸微球表面的包覆,最后通过热亚胺化成功制备了功能化聚酰亚胺微球。本发明设计的制备方法能够实现多种功能材料对聚酰亚胺微球的包覆,拓宽了聚酰亚胺复合微球的应用领域,并且具有普适性,工艺路线简单,成本低廉,易大批量生产。

CN 112266611 B



1. 一种功能化聚酰亚胺复合微球的制备方法,其特征在于,所述功能化聚酰亚胺复合微球的粒径为0.5-10 μm ,由热固性的聚酰亚胺微球和功能材料按照100:(1-40)的质量比复合而成,所述功能材料均匀包覆在聚酰亚胺微球的表面,所述功能材料与聚酰亚胺微球之间的结合力为静电吸附力和氢键作用;

其制备方法包括以下步骤:

S1、制备聚酰胺酸微球:将有机溶剂与聚酰胺酸以(2-12):1的质量比混合,得到混合溶液,将混合溶液在20-50 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌1-3h,然后转移到湿度为80-98%、温度为25-50 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温恒湿箱内反应8-24h,收集产物并用去离子水离心洗涤,烘干制得聚酰胺酸微球;

S2、聚酰胺酸微球的前处理:将水溶性聚合物加入水中,制得浓度为0.01-0.06g/ml的水溶性聚合物溶液,将步骤S1制备的100质量份的聚酰胺酸微球按照1:(100~200)的添加质量比加入到水溶性聚合物水溶液中,超声分散使微球完全浸润,搅拌0.5-1h后离心分离,得到改性聚酰胺酸微球;

S3、聚酰胺酸微球的功能化:称取1-40质量份的功能材料加入到pH为3-7的水溶液中,搅拌均匀,然后加入步骤S2制得的改性聚酰胺酸微球,混合后搅拌5-30min,再用去离子水离心洗涤,烘干制得功能化聚酰胺酸复合微球;

S4、制备功能性聚酰亚胺微球:将步骤S3制得的功能化聚酰胺酸复合微球置于50-90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干2-4h,以1-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至180-220 $^{\circ}\text{C}$,保温1-3h,再以1-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至280-300 $^{\circ}\text{C}$,保温1-2h,得到功能化聚酰亚胺复合微球。

2. 根据权利要求1所述的功能化聚酰亚胺复合微球的制备方法,所述所述功能材料为氧化石墨烯、二氧化硅、二氧化钛、三氧化二铝、四氧化三铁、氮化硼、石墨烯纳米片、纳米银中的一种或两种及以上的组。

3. 根据权利要求1所述的功能化聚酰亚胺复合微球的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述的有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、环己烷、三氯甲烷中的一种。

4. 根据权利要求1所述的功能化聚酰亚胺复合微球的制备方法,其特征在于,步骤S2中所述的水溶性聚合物为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚氨酯、聚乙二醇中的一种。

一种功能化聚酰亚胺复合微球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电子封装材料技术领域,尤其涉及一种功能化聚酰亚胺复合微球及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺由于其优异的耐高、低温,力学性能,化学稳定性及良好的介电性能等,广泛应用于航空领域、微电子、液晶显示等领域。然而,随着下游应用的快速发展,聚酰亚胺已经无法满足工业应用中的特殊性能要求,如导电性、导热性、电磁屏蔽性能等。在聚酰亚胺基体中引入功能粒子是实现功能化的常用策略。同时,为了提高效率,设计特定的微观结构成为近年来关注的热点。功能化聚酰亚胺微球因其使用的便捷性、功能多样性等特点逐渐引起人们的关注。

[0003] 由于热固性聚酰亚胺微球的表面多为酰亚胺基团,没有活性基团,这种特殊结构使得聚酰亚胺微球具有较大的刚性和优异的化学稳定性,导致对聚酰亚胺微球的表面改性具有一定困难,对热固性聚酰亚胺微球的表面改性很少有相关的报道,想要实现导热材料、导电材料、光催化材料等对热固性聚酰亚胺微球进行包覆是比较困难的。并且在以往的研究中对聚合物微球的改性多为针对某一种功能材料的包覆,不具有普适性。因此,迫切的需要一种具有普适性的,能够应用于多种功能材料的,简单有效的制备功能材料包覆的聚酰亚胺复合微球的方法。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处,提供一种功能化聚酰亚胺复合微球。

[0005] 本发明要解决的另一个技术问题为克服现有技术中的聚酰亚胺难以改性的不足之处,提供一种功能化聚酰亚胺复合微球的制备方法。

[0006] 为了解决本发明的技术问题,所采取的技术方案为一种功能化聚酰亚胺复合微球,所述功能化聚酰亚胺复合微球的粒径为 $0.5-10\mu\text{m}$,由聚酰亚胺微球和功能材料按照100:(1-40)的质量比复合而成,所述功能材料均匀包覆在聚酰亚胺微球的表面。

[0007] 作为功能化聚酰亚胺复合微球的进一步改进:

[0008] 优选的,所述功能材料为氧化石墨烯、二氧化硅、二氧化钛、三氧化二铝、四氧化三铁、氮化硼、石墨烯纳米片、纳米银中的一种或两种及以上的组合。

[0009] 优选的,所述功能材料与聚酰亚胺微球之间的结合力为静电吸附力和氢键作用。

[0010] 为解决本发明的另一个技术问题,所采取的技术方案为一种功能化聚酰亚胺复合微球的制备方法,包括以下步骤:

[0011] S1、制备聚酰胺酸微球:将有机溶剂与聚酰胺酸以(2-12):1的质量比混合,得到混合溶液,将混合溶液在 $20-50^{\circ}\text{C}$ 下搅拌1-3h,然后转移到湿度为80-98%、温度为 $25-50^{\circ}\text{C}$ 的恒温恒湿箱内反应8-24h,收集产物并用去离子水离心洗涤,烘干制得聚酰胺酸微球;

[0012] S2、聚酰胺酸微球的前处理：将水溶性聚合物加入水中，制得浓度为0.01-0.06g/ml的水溶性聚合物溶液，将步骤S1制备的100质量份的聚酰胺酸微球按照1:(100~200)的添加质量比加入到水溶性聚合物水溶液中，超声分散使微球完全浸润，搅拌0.5-1h后离心分离，得到改性聚酰胺酸微球；

[0013] S3、聚酰胺酸微球的功能化：称取1-40质量份的功能材料加入到pH为3-7的水溶液中，搅拌均匀，然后加入步骤S2制得的改性聚酰胺酸微球，混合后搅拌5-30min，再用去离子水离心洗涤，烘干制得功能化聚酰胺酸复合微球；

[0014] S4、制备功能性聚酰亚胺微球：将步骤S3制得的功能化聚酰胺酸复合微球置于50-90℃条件下烘干2-4h，以1-10℃/min的速率升至180-220℃，保温1-3h，再以1-10℃/min的升温速率升至280-300℃，保温1-2h，得到功能化聚酰亚胺复合微球。

[0015] 作为功能化聚酰亚胺复合微球的制备方法的进一步改进：

[0016] 优选的，步骤S1中所述的有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、环己烷、三氯甲烷中的一种。

[0017] 优选的，步骤S2中所述的水溶性聚合物为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚氨酯、聚乙二醇、盐酸多巴胺中的一种。

[0018] 本发明相比现有技术的有益效果在于：

[0019] (1) 本发明解决了热固性的聚酰亚胺表面活性基团少，难以进行表面改性和功能化包覆的问题，利用了聚酰亚胺前驱体即聚酰胺酸表面易改性的特点，通过对聚酰胺酸微球进行改性，实现了功能材料对聚酰胺酸微球的包覆，再进一步通过热亚胺化过程，实现了功能材料对聚酰亚胺的包覆，提供了一种功能材料包覆聚酰亚胺微球的制备方法。

[0020] (2) 本发明通过调控聚酰胺酸微球的水溶性聚合物溶液的浓度和pH值，使得聚酰胺酸微球与功能材料之间存在氢键、静电吸附力等多种结合力，实现了功能化材料对聚酰亚胺的包覆。

[0021] (3) 本发明所述的功能化聚酰亚胺复合微球制备方法简单易行，成本低廉，环保可靠，具有普适性。

附图说明

[0022] 图1为氧化石墨烯包覆的聚酰亚胺微球的扫描电镜 (SEM) 图片；

[0023] 图2为三氧化二铝包覆的聚酰亚胺微球的扫描电镜 (SEM) 图片；

[0024] 图3为30wt%的二氧化钛包覆的聚酰亚胺微球的扫描电镜 (SEM) 图片；

[0025] 图4为15wt%的二氧化钛包覆的聚酰亚胺微球的扫描电镜 (SEM) 图片；

[0026] 图5为20wt%的二氧化钛包覆的聚酰亚胺微球的扫描电镜 (SEM) 图片；

[0027] 图6为二氧化钛包覆的聚酰亚胺微球的光催化降解罗丹明B的降解曲线和降解效果对比图。

具体实施方式

[0028] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图和实施例，对本发明进行进一步详细说明，基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0029] 以下结合具体的实例对本发明的技术方案做进一步说明：

[0030] 实施例1

[0031] 一种功能化聚酰胺亚胺复合材料的制备方法,包括以下几个步骤:

[0032] (1) 聚酰胺酸微球的制备

[0033] 称取20g固含量为18wt%的聚酰胺酸,加入100ml的N,N-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌2h,然后转移到湿度为98%、温度为30℃的恒温恒湿箱内16h,收集产物,用去离子水离心洗涤,烘干制得聚酰胺酸微球;

[0034] (2) 聚酰胺酸微球的改性

[0035] 首先将1g聚酰胺酸微球粉末加入200ml聚乙烯醇水溶液(0.04g/ml)中,经超声处理均匀分散1h.然后离心出聚酰胺酸微球,得到包覆一层聚乙烯醇的聚酰胺酸微球。

[0036] (3) 氧化石墨烯包覆的聚酰胺酸微球的制备

[0037] 超声处理后将(2)中所得微球分散在200ml去离子水中,与100ml的1mg/ml氧化石墨烯溶液混合.将上述混合液搅拌1h后,用去离子水洗涤沉淀,得到氧化石墨烯包覆的聚酰胺酸微球。

[0038] (4) 用热亚胺化法制备功能性聚酰胺亚胺微球

[0039] 将步骤2中制得的功能化聚酰胺酸复合微球在60℃条件下烘干2h,然后放入马弗炉中加热,以5℃/min的升温速率升至200℃,保温1h,再5℃/min的升温速率升至300℃,保温1h,得到氧化石墨烯包覆的聚酰胺亚胺复合微球。

[0040] 将上述制备的聚酰胺亚胺复合微球进行扫描电镜,结果如图1所示,由图1可知,在包覆了氧化石墨烯之后,原本表面光滑的聚酰胺亚胺微球表面出现褶皱,同时氧化石墨烯包覆的比较均匀。

[0041] 实施例2

[0042] (1) 聚酰胺酸微球的制备

[0043] 称取20g固含量为18wt%的聚酰胺酸,加入100ml的N,N-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌2h,然后转移到湿度为98%、温度为30℃的恒温恒湿箱内16h,收集产物,用去离子水离心洗涤,烘干制得聚酰胺酸微球;

[0044] (2) 三氧化二铝包覆的聚酰胺酸微球的制备

[0045] 首先将1g聚酰胺酸微球粉末加入500ml的pH为4的水溶液中,经超声处理均匀分散1h.然后称取0.3g的三氧化二铝粉末,超声分散到pH为4的水溶液中,将上述两种溶液搅拌1h后,用去离子水洗涤沉淀3次,得到三氧化二铝包覆的聚酰胺酸微球。

[0046] (3) 用热亚胺化法制备功能性聚酰胺亚胺微球

[0047] 将步骤(2)中制得的功能化聚酰胺酸复合微球在60℃条件下烘干2h,然后放入马弗炉中加热,以5℃/min的升温速率升至200℃,保温1h,再5℃/min的升温速率升至300℃,保温1h,得到三氧化二铝包覆的聚酰胺亚胺复合微球。

[0048] 将上述制备的聚酰胺亚胺复合微球进行扫描电镜,结果如图2所示,由图2可知,聚酰胺亚胺微球表面出现了很多颗粒状的三氧化二铝,说明三氧化二铝通过静电吸附作用成功的吸附在了PI微球表面。

[0049] 实施例3

[0050] 制备方法同实施例2,不同点在于步骤(2)中水溶液的pH值为5,功能材料为二氧化

钛,制得二氧化钛包覆的聚酰亚胺复合微球。

[0051] 将上述制备的聚酰亚胺复合微球进行扫描电镜,结果如图3所示。

[0052] 实施例4

[0053] 制备方法同实施例3,不同点在于步骤(2)中二氧化钛的质量为0.15g,作为实施例3对比例。

[0054] 将上述制备的聚酰亚胺复合微球进行扫描电镜,结果如图4所示。

[0055] 实施例5

[0056] 制备方法同实施例3,不同点在于步骤(2)中的二氧化钛的质量为0.2g,作为实施例3对比例。

[0057] 将上述制备的聚酰亚胺复合微球进行扫描电镜,结果如图5所示。

[0058] 由图3、4、5可知,纳米级二氧化钛通过静电吸附的作用成功的吸附在聚酰亚胺微球表面,同时吸附量可以通过控制二氧化钛添加量来进行调控。

[0059] 将空白的聚酰亚胺微球、实施例4制备的15wt%的二氧化钛包覆的聚酰亚胺微球、实施例3制备的30wt%的二氧化钛包覆的聚酰亚胺微球分别添加到相同浓度的罗丹明B溶液中,测试溶液中罗丹明B的浓度随时间的变化,制得降解曲线如图6(a)所示,降解效果对比如图6(b)所示;由图6可知,在负载了二氧化钛之后,聚酰亚胺复合微球具备了光催化降解罗丹明B的性能,同时降解效率随着二氧化钛负载量的增加而提升。

[0060] 本领域的技术人员应理解,以上所述仅为本发明的若干个具体实施方式,而不是全部实施例。应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,还可以做出许多变形和改进,所有未超出权利要求所述的变形或改进均应视为本发明的保护范围。

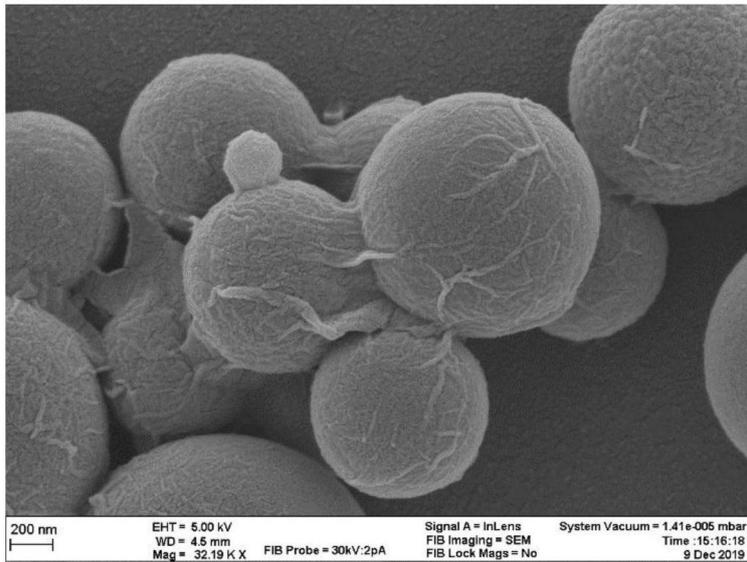


图1

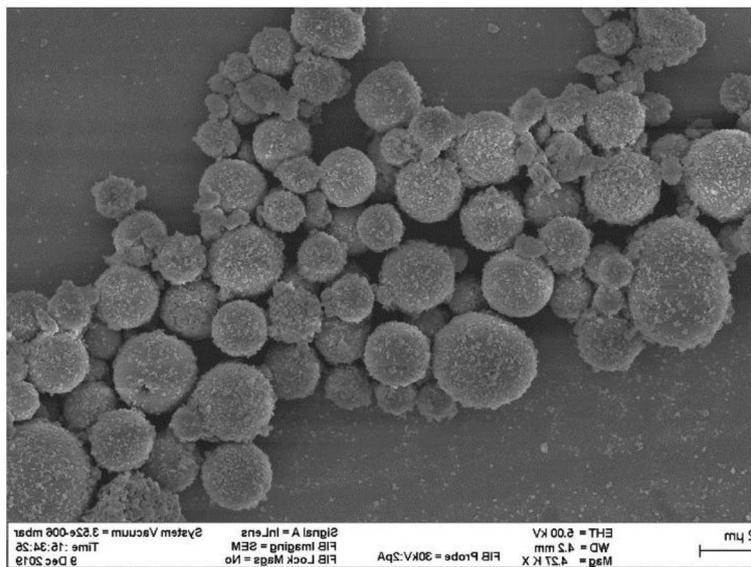


图2

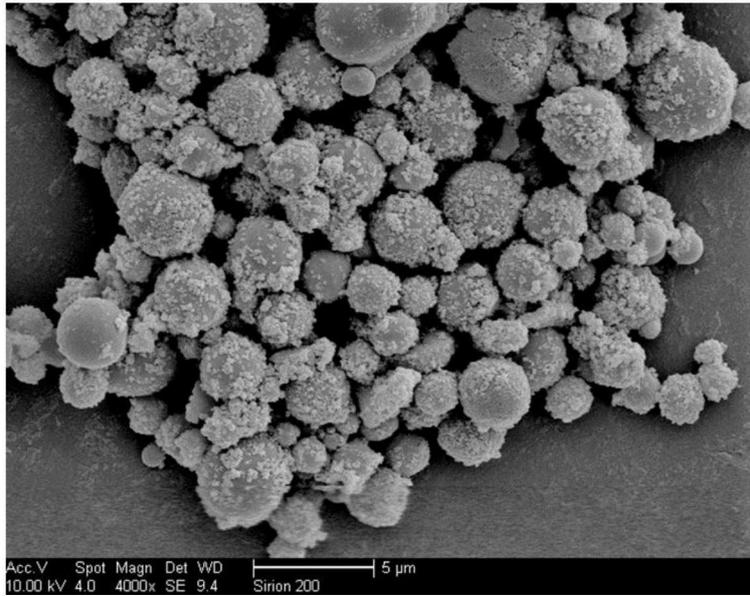


图3

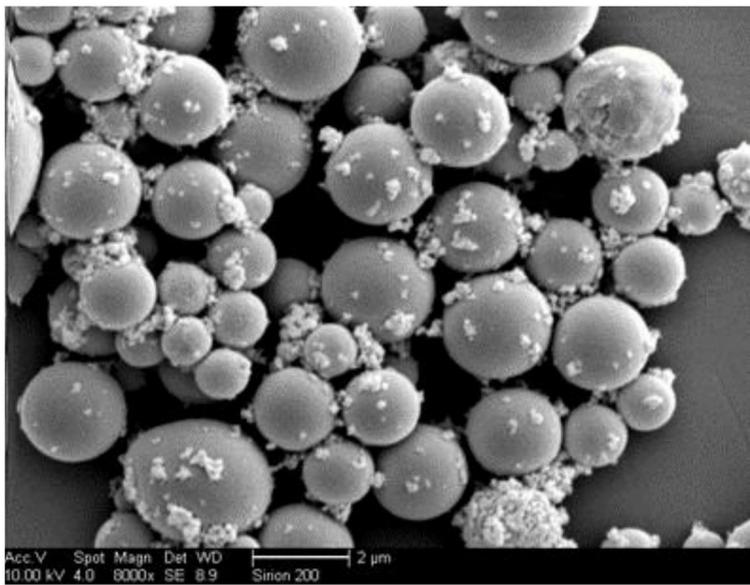


图4

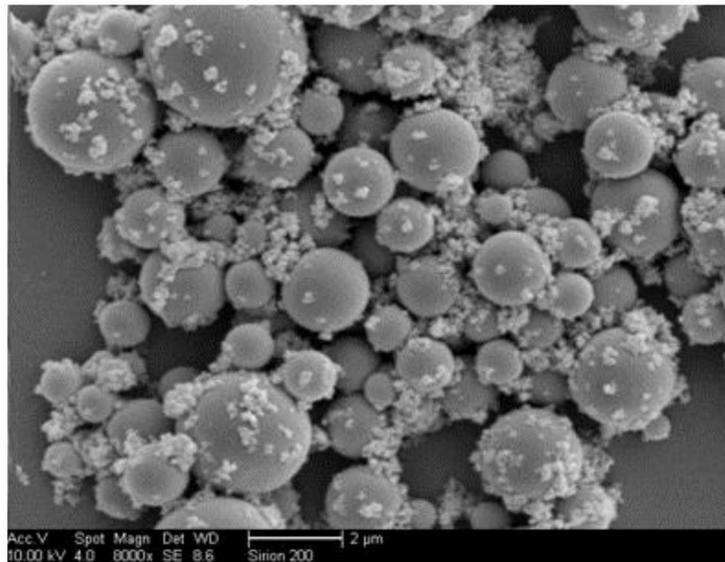


图5

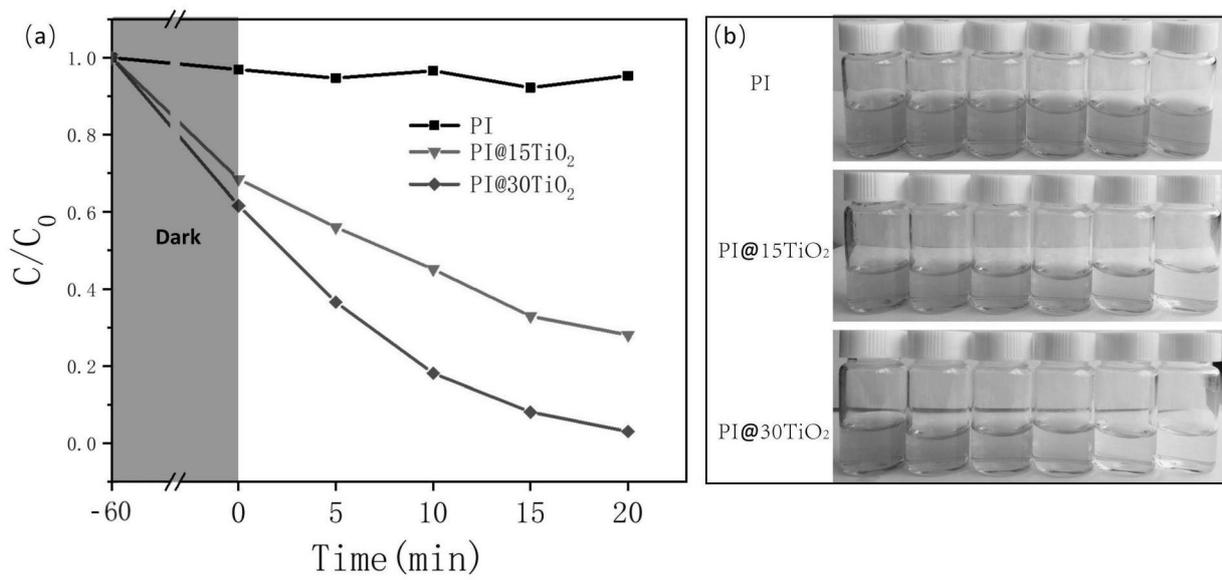


图6