



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103866491 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201410107949. 1

D01D 5/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 21

D01F 1/10 (2006. 01)

(71) 申请人 北京化工大学常州先进材料研究院
地址 213164 江苏省常州市武进区常武中路
801 号常州科教城 520 大道北京化工大
学常州先进材料研究院 A211

(72) 发明人 齐胜利 牟洪伟 刘丙学 田国峰
闫晓娜 武德珍

(51) Int. Cl.

D04H 1/728 (2012. 01)

C08L 79/08 (2006. 01)

C08G 73/10 (2006. 01)

D01D 1/02 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜及其制备方法

(57) 摘要

一种表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜及其制备方法,采用二元胺和二元酸酐合成聚酰胺酸,由电纺丝技术制得纳米纤维膜,然后浸润到不同浓度的二氧化钛溶胶中,或者将聚酰亚胺纳米纤维膜部分环化后,浸于二氧化钛溶胶,干燥,经梯度升温热亚胺化处理后制得表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜。本发明提供的聚酰亚胺纳米纤维复合膜是由聚酰亚胺纳米纤维表面包覆二氧化钛颗粒或者二氧化钛层所构成,二氧化钛颗粒为 10 ~ 150nm,二氧化钛层的厚度为 10 ~ 200nm;聚酰亚胺纤维直径为 30 ~ 600nm,复合膜的厚度在 10 ~ 90 μ m,二氧化钛纳米层的包覆改善了聚酰亚胺纤维膜的表面浸润性、尺寸稳定性和耐温性能,其实施过程简单,易于流程化,应用前景良好。

1. 一种表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜及其制备方法,该复合膜是由聚酰亚胺纳米纤维表面包覆二氧化钛颗粒或者二氧化钛层所构成,其中,二氧化钛颗粒在 10 ~ 150nm 之间,二氧化钛层的厚度为 10 ~ 200nm;聚酰亚胺纤维直径为 30 ~ 600nm 之间,复合膜的厚度在 10 ~ 90 μ m 之间,复合膜的孔隙率在 30 ~ 80% 之间,拉伸强度在 10 ~ 80MPa。

2. 一种表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

A:二氧化钛溶胶凝胶的制备:加入酸调节醇/水溶液的 pH,一般 pH 为 1 ~ 6 后,醇体积浓度在 70 ~ 98% 之间,再加入钛化合物与醇的混合溶液,钛化合物与醇的摩尔比为 1:1 ~ 16,搅拌均匀后,恒温 60 ~ 75°C 回流 3 ~ 72h 后得到溶胶;

B:静电纺丝法制备聚酰胺酸纳米纤维膜,将二氧化钛溶胶进行稀释,(1) 将聚酰胺酸纳米纤维膜浸于稀释后的二氧化钛溶胶中;(2) 将聚酰胺酸纳米纤维膜部分环化后制成半环化的聚酰亚胺纳米纤维膜,然后浸于稀释后的二氧化钛溶胶中;

C:将经过处理的聚酰亚胺纳米纤维膜经高温热酰亚胺化处理,得到表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜。

3. 按照权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 A 中用来调节 pH 的酸为盐酸、硫酸、甲酸、乙酸、磷酸、亚硫酸、硝酸中的一种或者两种以上的混合酸;钛化合物包括有机钛酸酯:钛酸四丁酯、钛酸四乙酯、钛酸异丙酯、钛的无机化合物:四氟化钛、四氯化钛、硫酸氧钛、硫酸钛。

4. 按照权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 A 中醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、乙二醇、丙三醇等一种或两种以上的混合醇;钛化合物/醇:醇/水的体积比 1:1 ~ 50。

5. 按照权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 B 中聚酰胺酸的体系由任何一种二元胺和任何一种二元酸酐经混缩聚反应制得;或者由任何一种二元胺和几种二元酸酐经共缩聚反应制得;或者由几种二元胺和一种二元酸酐经共缩聚反应制得;或者由几种二元胺和几种二元酸酐经共缩聚反应制得;其聚酰胺酸的固含量为 12% ~ 20%。

6. 按照权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 B 中静电纺丝法,纺丝电压:15 ~ 20kV;纺丝温度:室温;纺丝湿度:30 ~ 40%;接收辊转速:80 ~ 100m/min。

7. 按照权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 B 中二氧化钛溶胶中二氧化钛的浓度范围为 0.05 ~ 3.00mol/L;聚酰亚胺纳米纤维膜部分环化的条件为,温度 50 ~ 300°C,升温速度 1.0 ~ 3.5°C/min,保温时间 0.5 ~ 1.5h;聚酰胺酸纤维膜浸泡时间为 1s ~ 5s。

8. 按照权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 C 中所采用的热亚胺化工艺为梯度温度热亚胺化工艺,最终热处理温度在 300-350°C 之间。

9. 按照权利要求 1-8 中的任一方法所制备的在聚酰亚胺纳米纤维表面上附着二氧化钛纳米层的纤维。

一种表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚酰亚胺纳米纤维膜技术领域,尤其是涉及一种表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着科学技术的发展与进步,人们对材料的需求越来越多,各种新型材料不断出现,复合材料是由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。其组分材料虽然保持相对独立性,但性能却不是组分材料性能的简单加和,而是综合了各组分材料的优势,并起到多功能的作用。

[0003] 聚合物基复合材料在建筑、化学、交通运输、机械电器、电子工业及医疗、国防等领域都有广泛应用。是目前先进复合材料发展的重要方向。在众多的聚合物材料中,聚酰亚胺因具有优异的机械性能、优异的耐热性、良好的化学稳定性及耐湿热性、良好的耐辐射性能、良好的介电性能耐低温以及膨胀系数低、阻燃以及良好的生物相容性等特性成为制备有机/无机复合材料的重要基体。

[0004] 制备聚酰亚胺基有机/无机复合材料的方法有很多种,其中直接共混法、原位聚合法和溶胶-凝胶法是较为广泛采用的技术。直接共混法就是将无机纳米粒子直接与聚酰亚胺或聚酰亚胺的前驱体直接进行混合,将无机纳米粒子分散在聚合物基体之中,从而得到复合材料。而原位聚合法则是将纳米粒子与有机单体混合均匀后,再在适当条件下引发单体聚合,从而得到掺杂无机纳米粒子的聚酰亚胺复合材料。相比直接共混法,原位法更易实现纳米粒子在聚合物基体中的均匀分散。这是因为无机粒子表面通常含有一定量的结合羟基,用高能辐射、等离子体处理以及表面化学修饰等方法处理后可使这些无机粒子表面产生具有引发活性的活性种,能引发单体在其表面聚合或者附着,从而提高其与基体树脂之间的相容性。专利 CN1709973A 曾通过采用加入无机粒子或其前驱体原位聚合的方法制得了无机纳米复合的纤维增强聚酰亚胺复合材料。专利 CN102277648B 也曾报道采用原位法成功地制备出了无机/有机复合聚酰亚胺基纳米纤维膜。

[0005] 溶胶-凝胶法是制备聚酰亚胺基有机/无机复合材料的另一种重要方法。它是指将无机化合物水解缩合后形成溶胶,再与有机高分子溶液或乳液共混,发生凝胶化后形成聚合物/无机纳米复合材料。专利 CN1831034A 和专利 CN100491469C 曾报道了采用溶胶-凝胶法制备聚酰亚胺/二氧化硅和聚酰亚胺/无机纳米复合材料的研究。由于无机纳米粒子的加入,材料的力学性能、光学性能和耐热性能得到一定程度的改善。但是,由上述这些方法制备的复合材料,无机纳米粒子大部分都处于基体的内部,仅有很少量的纳米粒子附着在基体的表面,因此对于制备表面包覆无机纳米粒子层的纳米纤维膜并不适用。

[0006] 本发明是将聚酰亚胺的预聚体聚酰胺酸或者半环化的聚酰亚胺的纳米纤维膜在二氧化钛溶胶中浸渍,得到表面负载二氧化钛溶胶的聚酰亚胺预聚体纳米纤维膜,然后对所得到的纳米纤维膜进行热处理,在热处理的过程中将聚酰胺酸或者半环化的聚酰亚胺完

全热亚胺化形成聚酰亚胺,同时将二氧化钛的溶胶通过热处理转换为二氧化钛,从而得到表面负载二氧化钛纳米颗粒或纳米层的聚酰亚胺纳米纤维复合膜。而本发明中所采用的先制得聚酰胺酸或半环化的聚酰亚胺纤维膜,然后再通过在二氧化钛溶胶中浸渍后热处理的方法,制得纳米纤维表面包覆纳米二氧化钛的复合纳米纤维膜材料的研究还未见报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于通过静电纺丝法制备聚酰胺酸纳米纤维膜以及半环化的聚酰亚胺纳米纤维膜,然后通过二氧化钛溶胶中浸渍后热处理的方法来制备聚酰亚胺纳米纤维表面包覆二氧化钛纳米层的复合纳米纤维膜材料。

[0008] 1、一种表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜及其制备方法,该复合膜是由聚酰亚胺纳米纤维表面包覆二氧化钛颗粒或者二氧化钛层所构成,其中,二氧化钛颗粒在 10 ~ 150nm 之间,二氧化钛层的厚度为 10 ~ 200nm;聚酰亚胺纤维直径为 30 ~ 600nm 之间,复合膜的厚度在 10 ~ 90 μ m 之间,复合膜的孔隙率在 30 ~ 80% 之间,拉伸强度在 10 ~ 80MPa。

[0009] 2、一种表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0010] A:二氧化钛溶胶凝胶的制备:加入酸调节醇/水溶液的 pH,一般 pH 为 1 ~ 6 后,醇体积浓度在 70 ~ 98% 之间,再加入钛化合物与醇的混合溶液,钛化合物与醇的摩尔比为 1:1 ~ 16,搅拌均匀后,恒温 60 ~ 75 $^{\circ}$ C 回流 3 ~ 72h 后得到溶胶。

[0011] B:静电纺丝法制备聚酰胺酸纳米纤维膜,将二氧化钛溶胶进行稀释,(1) 将聚酰胺酸纳米纤维膜浸于稀释后的二氧化钛溶胶中;(2) 将聚酰胺酸纳米纤维膜部分环化后制成半环化的聚酰亚胺纳米纤维膜,然后浸于稀释后的二氧化钛溶胶中。

[0012] C:将经过处理的聚酰亚胺纳米纤维膜经高温热酰亚胺化处理,得到表面包覆纳米二氧化钛的聚酰亚胺纳米纤维膜。

[0013] 其中,步骤 A 中用来调节 pH 的酸为盐酸、硫酸、甲酸、乙酸、磷酸、亚硫酸、硝酸中的一种或者两种以上的混合酸;钛化合物包括有机钛酸酯:钛酸四丁酯、钛酸四乙酯、钛酸异丙酯、钛的无机化合物:四氟化钛、四氯化钛、硫酸氧钛、硫酸钛;醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、乙二醇、丙三醇等一种或两种以上的混合醇;钛化合物/醇:醇/水的体积比 1:1 ~ 50;

[0014] 步骤 B 中聚酰胺酸的体系由任何一种二元胺和任何一种二元酸酐经混缩聚反应制得;或者由任何一种二元胺和几种二元酸酐经共缩聚反应制得;或者由几种二元胺和一种二元酸酐经共缩聚反应制得;或者由几种二元胺和几种二元酸酐经共缩聚反应制得。其聚酰胺酸的固含量为 12% ~ 20%;静电纺丝法,纺丝电压:15 ~ 20kV;纺丝温度:室温;纺丝湿度:30 ~ 40%;接收辊转速:80 ~ 100m/min;二氧化钛溶胶中二氧化钛浓度范围为 0.05 ~ 3.00mol/L;

[0015] 聚酰亚胺纳米纤维膜部分环化的条件为,温度 50 ~ 300 $^{\circ}$ C,升温速度 1.0 ~ 3.5 $^{\circ}$ C/min,保温时间 0.5 ~ 1.5h;聚酰胺酸纤维膜浸泡时间为 1s ~ 5s;

[0016] 步骤 C 中所采用的热亚胺化工艺为梯度温度热亚胺化工艺,最终热处理温度在 300-350 $^{\circ}$ C 之间;

[0017] 本发明是将聚酰亚胺的预聚体聚酰胺酸或者半环化的聚酰亚胺的纳米纤维膜在二氧化钛溶胶中浸渍,得到表面负载二氧化钛溶胶的聚酰亚胺预聚体纳米纤维膜,然后对所得到的纳米纤维膜进行热处理,在热处理的过程中将聚酰胺酸或者半环化的聚酰亚胺完全热亚胺化形成聚酰亚胺,同时将二氧化钛的溶胶通过热处理转换为二氧化钛,从而得到表面负载二氧化钛纳米颗粒或纳米层的聚酰亚胺纳米纤维复合膜。通过调节二氧化钛溶胶浓度,可以在纤维表面实现不同厚度和含量的二氧化钛纳米层的包覆;同时由于溶胶以及最终形成的无机物之间的粘连作用,采用该方法制得的纳米纤维膜不仅在聚酰亚胺纳米纤维表面上附着二氧化钛纳米层,而且在纳米纤维之间还存在粘连点,具有交联形貌。本发明制备的聚酰亚胺纳米纤维膜具有交联结构,且通过控制溶胶的浓度可以对其交联的程度进行调节。由于粘连点的引入,提高了纳米纤维膜的强度。

附图说明

[0018] 图 1 :由 PMDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维浸渍到 0.12mol/L 二氧化钛溶胶中并热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜的 SEM 图,其放大倍数为 2K ;右上角的放大倍数为 80K ;

[0019] (1) 为 PMDA/ODA 体系未经过二氧化钛溶胶处理制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片,(2) 为 PMDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维膜浸渍到 0.12mol/L 二氧化钛溶胶中并热亚胺化所制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片 ;

[0020] 图 2 :由 PMDA/6FDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维浸渍到 0.56mol/L 的二氧化钛溶胶中并热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜的 SEM 图,其放大倍数为 2K ;右上角的放大倍数为 80K ;

[0021] (1) 为 PMDA/6FDA/ODA 体系未经过二氧化钛溶胶处理制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片,(2) 为 PMDA/6FDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维膜浸渍到 0.56mol/L 二氧化钛溶胶中并热亚胺化所制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片 ;

[0022] 图 3 :由 6FDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维浸渍到 0.78mol/L 二氧化钛溶胶中并热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜的 SEM 图,左图的放大倍数为 5K,右上角的放大倍数为 80K ;右图的放大倍数为 2.5K,右上角的放大倍数为 80K ;

[0023] (1) 为 6FDA/ODA 体系未经过二氧化钛溶胶处理制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片,

[0024] (2) 为 6FDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维膜浸渍到 0.78mol/L 二氧化钛溶胶中,热亚胺化所制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片 ;

[0025] 图 4 :由 BPDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维膜加热到 300℃ 后浸渍到 0.20mol/L 二氧化钛溶胶中,热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜的 SEM 图,左图的放大倍数为 5K,右上角的放大倍数为 100K ;右图的放大倍数为 2K,右上角的放大倍数为 100K ;

[0026] (1) 为 BPDA/ODA 体系未经过二氧化钛溶胶处理制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片,(2) 为 BPDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维膜加热到 300℃,浸渍到 0.20mol/L 二氧化钛溶胶中,热亚胺化所制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片 ;

[0027] 图 5 :由 BPDA/p-PDA 体系聚酰胺酸纤维膜加热到 200℃ 后浸渍到 0.83mol/L 的二氧化钛溶胶中,热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜的 SEM 图,左图放

大倍数为 5K, 右上角的放大倍数为 100K; 右图放大倍数为 10K, 右上角的放大倍数为 80K;

[0028] (1) 为 BPDA/p-PDA 体系未经过二氧化钛溶胶处理制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片, (2) 为 BPDA/p-PDA 体系聚酰胺酸纤维膜加热到 200℃, 浸渍到 0.83mol/L 二氧化钛溶胶中, 热亚胺化所制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片;

[0029] 图 6: 由 BPDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维膜加热到 100℃ 后浸渍到 0.14mol/L 二氧化钛溶胶中, 热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜的 SEM 图, 其放大倍数为 5K; 右上角的放大倍数为 100K;

[0030] (1) 为 BPDA/ODA 体系未经过二氧化钛溶胶处理制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片, (2) 为 BPDA/ODA 体系聚酰胺酸纤维膜加热到 100℃, 浸渍到 0.14mol/L 二氧化钛溶胶中, 热亚胺化所制得的聚酰亚胺纳米纤维膜的 SEM 照片;

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例, 进一步阐述发明。应说明的是: 以下实施例仅用以说明本发明而并非限制本发明所描述的技术方案。因此, 尽管本说明书参照下述的实施例对本发明已进行了详细的说明, 但是, 本领域的技术人员应当理解, 仍然可以对本发明进行修改或等同替换; 而一切不脱离本发明的精神和范围的技术方案及其改进, 其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

[0032] 实施例 1

[0033] 制备 PMDA/ODA 体系聚酰胺酸纳米纤维膜浸泡到被稀释 3 倍的二氧化钛溶胶中晾干后, 热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜。(1) 称取摩尔比为 1:1 的均苯四甲酸二酐 (PMDA) 2.0g、4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 1.8g, 将 ODA 全部溶于 30ml 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中, 机械搅拌, 待 ODA 全部溶解于 DMF 后, 冰水浴的条件下, 分步加入 PMDA, 得到黏度适中的聚酰胺酸溶液后, 机械搅拌 2h 后, 将聚酰胺酸溶液装入 20ml 的注射器中, 应用静电纺丝技术制备出聚酰胺酸纳米纤维膜, 静电纺丝机具体参数为纺丝电压: 15.34kV; 纺丝温度: 室温; 纺丝湿度: 30%; 注射器针头直径: 12 号; 接收辊转速: 80.0m/min; 接收距离: 20cm。将制备出聚酰胺酸纳米纤维膜, 超净台中干燥 12h。(2) 取冰醋酸加入到 42.5ml 的 95% 的乙醇中, 调节 pH 至 5, 取 17ml 钛酸四丁酯溶液加入到 40ml 无水乙醇中, 搅拌均匀, 磁力搅拌条件下, 将钛酸四丁酯与无水乙醇的混合溶液, 缓慢滴加到冰醋酸与 95% 乙醇的混合溶液中, 滴加完毕后, 将混合液在 70℃ 恒温油浴条件下, 冷凝回流 72h 后, 即可得到浓度为 0.48mol/L 的二氧化钛溶胶。(3) 取 5ml 二氧化钛溶胶, 将其加入到 15ml 无水乙醇中, 搅拌均匀。(4) 将聚酰胺酸纳米纤维膜浸渍到 0.12mol/L 二氧化钛溶胶 5s, 取出晾干。(5) 将聚酰胺酸与二氧化钛溶胶复合的纳米纤维膜进行梯度热亚胺化处理至 350℃ 并保温 3h, 从而制得聚酰亚胺 / 二氧化钛复合纳米纤维膜, 所得纤维膜的形貌如附图 1 所示。

[0034] 实施例 2

[0035] 制备 PMDA/6FDA/ODA 体系聚酰胺酸纳米纤维膜浸泡到被稀释 1 倍的二氧化钛溶胶中晾干后, 热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜。(1) 称取摩尔比为 1:1:1 的均苯四甲酸二酐 (PMDA) 1.0g、4,4'-(六氟乙丙烯)二酐酸酐 (6FDA) 2.1g、4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 1.9g, 将 ODA 全部溶于 30ml 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中, 机械搅

拌,待 ODA 全部溶解于 DMF 后,冰水浴的条件下,先分步加入 6FDA,再分步加入 PMDA,得到黏度适中的聚酰胺酸溶液后,机械搅拌 2h 后,将聚酰胺酸溶液装入 20ml 的注射器中,应用静电纺丝技术制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,静电纺丝机具体参数为纺丝电压:16.78kV;纺丝温度:室温;纺丝湿度:33%;注射器针头直径:12 号;接收辊转速:83.2m/min;接收距离:20cm。将制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,超净台中干燥 12h。(2)取硫酸加入到 10ml 的 70% 的丁醇中,调节 pH 至 4,取 17ml 钛酸四乙酯溶液加入到 46ml 无水丁醇中,搅拌均匀,磁力搅拌条件下,将钛酸四乙酯与无水丁醇的混合溶液,缓慢滴加到硫酸与 70% 丁醇的混合溶液中,滴加完毕后,将混合液在 75℃ 恒温油浴条件下,冷凝回流 40h 后,即可得到浓度为 1.11mol/L 的二氧化钛溶胶。(3)取 5ml 二氧化钛溶胶,将其加入到 5ml 无水乙醇中,搅拌均匀。(4)将聚酰胺酸纳米纤维膜浸渍到 0.56mol/L 二氧化钛溶胶 2s,取出晾干。(5)将聚酰胺酸与二氧化钛溶胶复合的纳米纤维膜进行梯度热亚胺化处理至 300℃ 并保温 3h,从而制得聚酰亚胺/二氧化钛复合纳米纤维膜,所得纤维膜的形貌如附图 2 所示。

[0036] 实施例 3

[0037] 制备 6FDA/ODA 体系聚酰胺酸纳米纤维膜浸泡到被稀释 0 倍的二氧化钛溶胶中晾干后,热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜。(1)称取摩尔比为 1:1 的 4,4'-(六氟乙丙烯)二酞酸酐(6FDA) 3.4g、4,4'-二氨基二苯醚(ODA) 1.5g,将 ODA 全部溶于 30ml 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,机械搅拌,待 ODA 全部溶解于 DMF 后,冰水浴的条件下,分步加入 6FDA,得到黏度适中的聚酰胺酸溶液后,机械搅拌 2h 后,将聚酰胺酸溶液装入 20ml 的注射器中,应用静电纺丝技术制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,静电纺丝机具体参数为纺丝电压:17.62kV;纺丝温度:室温;纺丝湿度:35%;注射器针头直径:12 号;接收辊转速:86.4m/min;接收距离:20cm。将制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,超净台中干燥 12h。(2)取甲酸加入到 14ml 的 85% 的丙醇中,调节 pH 至 3,取 17ml 钛酸异丙酯溶液加入到 42ml 无水丙醇中,搅拌均匀,磁力搅拌条件下,将钛酸异丙酯与无水丙醇的混合溶液,缓慢滴加到甲酸与 85% 丙醇的混合溶液中,滴加完毕后,将混合液在 60℃ 恒温油浴条件下,冷凝回流 30h 后,即可得到浓度为 0.78mol/L 二氧化钛溶胶。(3)将聚酰胺酸纳米纤维膜浸渍到 0.78mol/L 二氧化钛溶胶 1s,取出晾干。(5)将聚酰胺酸与二氧化钛溶胶复合的纳米纤维膜进行梯度热亚胺化处理至 320℃ 并保温 3h,从而制得聚酰亚胺/二氧化钛复合纳米纤维膜,所得纤维膜的形貌如附图 3 所示。

[0038] 实施例 4

[0039] 制备 BPDA/ODA 体系的聚酰胺酸纳米纤维膜加热到 300℃ 后浸渍到 0.20mol/L 二氧化钛溶胶中晾干后,热亚胺化后得到的聚酰亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜。(1)称取摩尔比为 1:1 的 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA) 3.0g、4,4'-二氨基二苯醚(ODA) 2.0g,将 ODA 全部溶于 30ml 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,机械搅拌,待 ODA 全部溶解于 DMF 后,冰水浴的条件下,分步加入 BPDA,得到黏度适中的聚酰胺酸溶液后,机械搅拌 2h 后,将聚酰胺酸溶液装入 20ml 的注射器中,应用静电纺丝技术制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,静电纺丝机具体参数为纺丝电压:18.35kV;纺丝温度:室温;纺丝湿度:37%;注射器针头直径:12 号;接收辊转速:91.2m/min;接收距离:20cm。将制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,超净台中干燥 12h。(2)取盐酸加入到 22ml 的 90% 的异丙醇中,调节 pH 至 6,取 17ml 钛酸四丁酯溶液,加入到 42ml 无水异丙醇中,搅拌均匀,磁力搅拌条件下,将钛酸四丁酯与无水异丙醇的

混合溶液,缓慢滴加到盐酸与 90% 异丙醇的混合溶液中,滴加完毕后,将混合液在 70℃ 恒温油浴条件下,冷凝回流 50h 后,即可得到浓度为 0.59mol/L 二氧化钛溶胶。(3)取 5ml 二氧化钛溶胶,将其加入到 10ml 无水异丙醇中,搅拌均匀。(4)将聚酰胺酸纳米纤维膜置于电热鼓风干燥箱中,3h 从室温升到 300℃,保温 0.5h 后,自然降到室温,取出。(5)将加热到 300℃ 后的聚酰胺酸纳米纤维膜浸渍到 0.20mol/L 二氧化钛溶胶 1s,取出晾干。(6)将聚酰胺酸与二氧化钛溶胶复合的纳米纤维膜进行梯度热亚胺化处理至 330℃ 并保温 3h,从而制得聚酰胺亚胺 / 二氧化钛复合纳米纤维膜,所得纤维膜的形貌如附图 4 所示。

[0040] 实施例 5

[0041] 制备 BPDA/p-PDA 体系的聚酰胺酸纳米纤维膜加热到 200℃ 后再浸泡到被稀释 2 倍的二氧化钛溶胶中晾干后,热亚胺化后得到的聚酰胺亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜。(1)称取摩尔比为 1:1 的 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 (BPDA) 2.8g、对苯二胺 (p-PDA) 1.0g,将 p-PDA 全部溶于 30ml 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中,机械搅拌,待 p-PDA 全部溶解于 DMF 后,冰水浴的条件下,分步加入 BPDA,得到黏度适中的聚酰胺酸溶液后,机械搅拌 2h 后,将聚酰胺酸溶液装入 20ml 的注射器中,应用静电纺丝技术制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,静电纺丝机具体参数为纺丝电压:19.82kV;纺丝温度:室温;纺丝湿度:38%;注射器针头直径:12 号;接收辊转速:96.0m/min;接收距离:20cm。将制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,超净台中干燥 12h。(2)取磷酸加入到 23ml 的 95% 的乙二醇中,调节 PH 至 1,取 17ml 四氯化钛溶液,加入到 22ml 无水乙二醇中,搅拌均匀,磁力搅拌条件下,将四氯化钛与无水乙二醇的混合溶液,缓慢滴加到磷酸与 95% 乙二醇的混合溶液中,滴加完毕后,将混合液在 70℃ 恒温油浴条件下,冷凝回流 60h 后,即可得到浓度为 2.50mol/L 二氧化钛溶胶。(3)取 5ml 二氧化钛溶胶,将其加入到 10ml 无水乙二醇中,搅拌均匀。(4)将聚酰胺酸纳米纤维膜置于电热鼓风干燥箱中,2h 从室温升到 200℃,保温 1h 后,自然降到室温,取出。(5)将加热到 200℃ 后的聚酰胺酸纳米纤维膜浸渍到 0.83mol/L 二氧化钛溶胶 1s,取出晾干。(6)将聚酰胺酸与二氧化钛溶胶复合的纳米纤维膜进行梯度热亚胺化处理至 340℃ 并保温 3h,从而制得聚酰胺亚胺 / 二氧化钛复合纳米纤维膜,所得纤维膜的形貌如附图 5 所示。

[0042] 实施例 6

[0043] 制备 BPDA/ODA 体系的聚酰胺酸纳米纤维膜加热到 100℃ 后浸渍到 0.14mol/L 二氧化钛溶胶中晾干后,热亚胺化后得到的聚酰胺亚胺与二氧化钛复合纳米纤维膜。(1)称取摩尔比为 1:1 的 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 (BPDA) 4.2g、4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 2.9g,将 ODA 全部溶于 30ml 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中,机械搅拌,待 ODA 全部溶解于 DMF 后,冰水浴的条件下,分步加入 BPDA,得到黏度适中的聚酰胺酸溶液后,机械搅拌 2h 后,将聚酰胺酸溶液装入 20ml 的注射器中,应用静电纺丝技术制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,静电纺丝机具体参数为纺丝电压:20.00kV;纺丝温度:室温;纺丝湿度:40%;注射器针头直径:12 号;接收辊转速:100.0m/min;接收距离:20cm。将制备出聚酰胺酸纳米纤维膜,超净台中干燥 12h。(2)取甲酸、乙酸加入到 102ml 的 98% 的异丁醇中,调节 pH 至 6,取 17ml 酞酸异丙酯溶液,加入到 20ml 无水异丁醇中,搅拌均匀,磁力搅拌条件下,将酞酸异丙酯与无水异丁醇的混合溶液,缓慢滴加到甲酸、乙酸与 98% 异丁醇的混合溶液中,滴加完毕后,将混合液在 75℃ 恒温油浴条件下,冷凝回流 3h 后,即可得到浓度为 0.41mol/L 二氧化钛溶胶。(3)取 5ml 二氧化钛溶胶,将其加入到 10ml 无水异丁醇中,搅拌均匀。(4)将聚酰胺酸纳米纤

维膜置于电热鼓风干燥箱中,1h 从室温升到 200℃,保温 1.5h 后,自然降到室温,取出。(5) 将加热到 100℃后的聚酰胺酸纳米纤维膜浸渍到 0.14mol/L 二氧化钛溶胶 1s, 取出晾干。(6) 将聚酰胺酸与二氧化钛溶胶复合的纳米纤维膜进行梯度热亚胺化处理至 350℃并保温 3h, 从而制得聚酰亚胺 / 二氧化钛复合纳米纤维膜, 所得纤维膜的形貌如附图 6 所示。

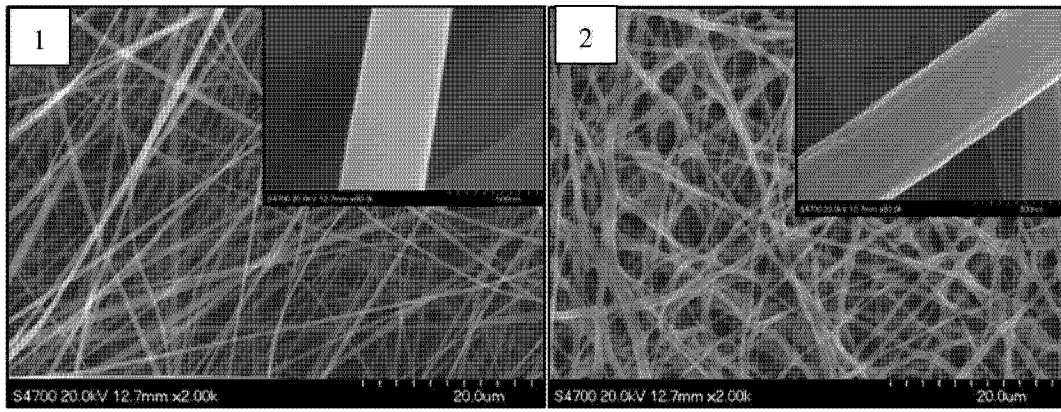


图 1

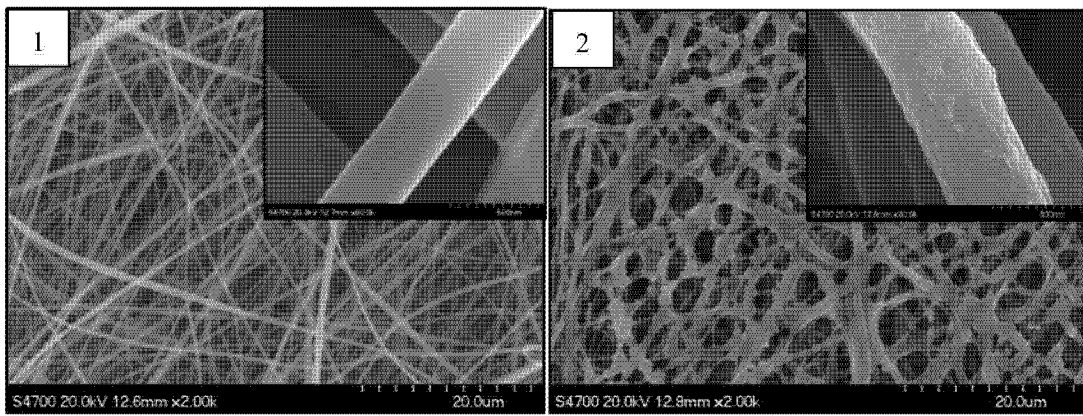


图 2

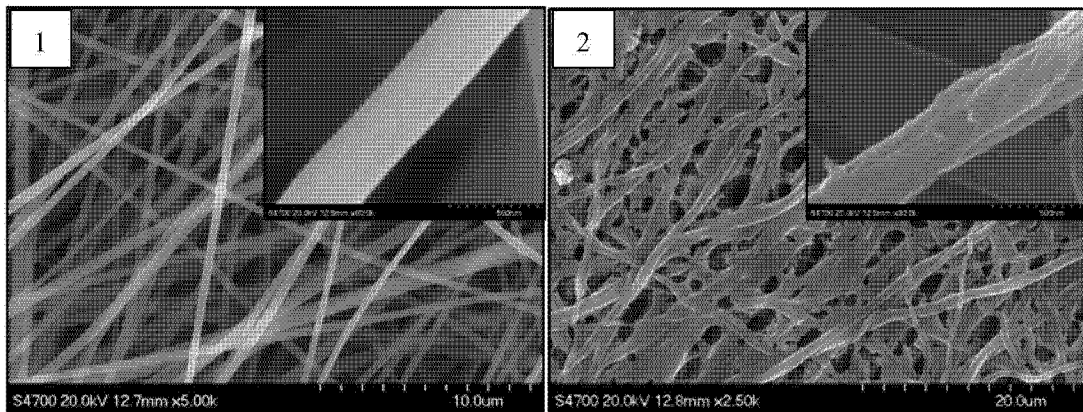


图 3

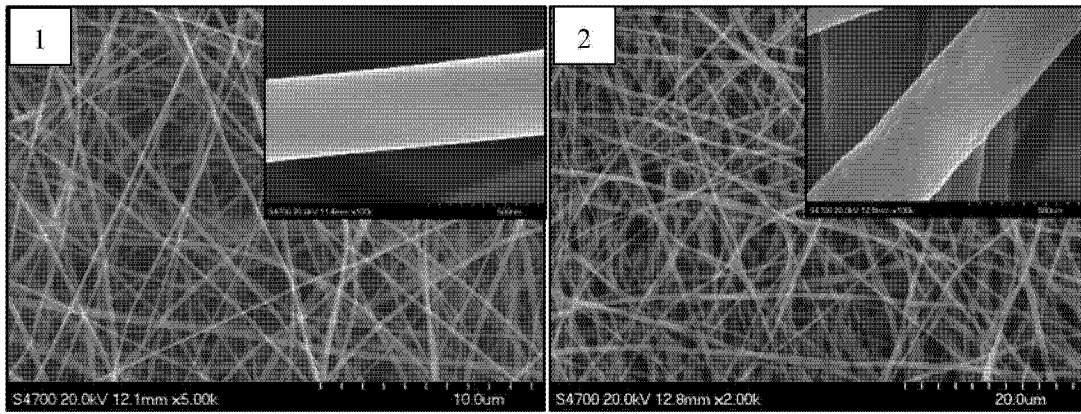


图 4

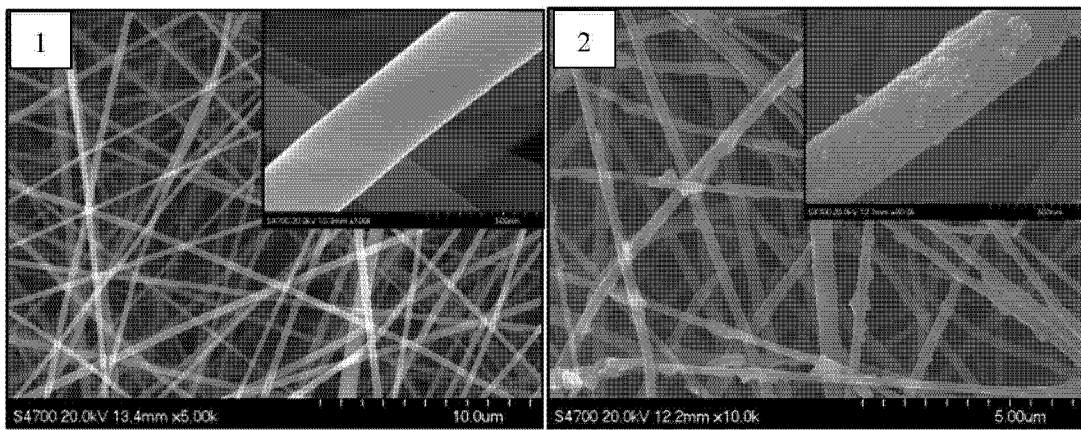


图 5

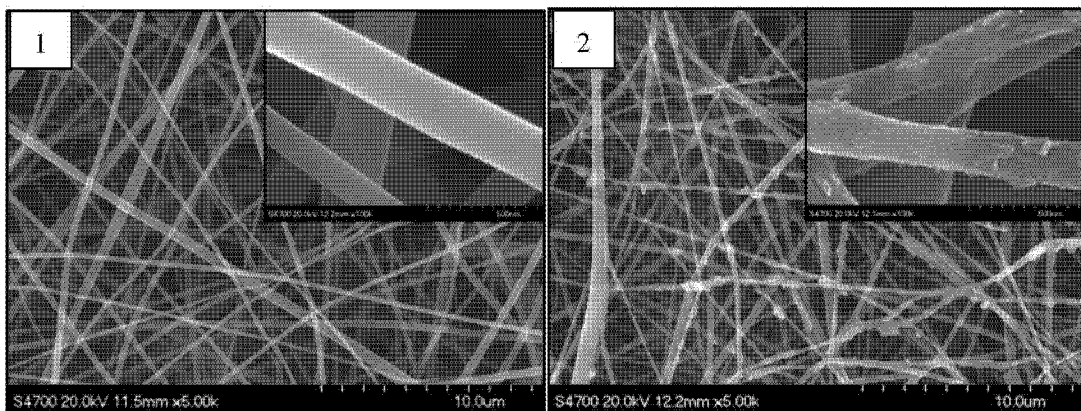


图 6