

# 静电纺聚酰亚胺纳米纤维及其应用研究现状

邓 洪

(国家知识产权局专利局专利审查协作四川中心,四川 成都 610213)

**摘 要:**聚酰亚胺纳米纤维具有比表面积大、热稳定性好、耐化学性优良等特点,具有较广泛的应用领域。介绍了静电纺聚酰亚胺纳米纤维的制备工艺,包括两步法和一步法,分析了聚酰亚胺纳米纤维的改性方法,详述了聚酰亚胺纳米纤维在空气过滤、锂离子电池隔膜和光催化降解方面的应用。

**关键词:**聚酰亚胺;静电纺纳米纤维;过滤;电池隔膜;光催化降解

**中图分类号:**TQ323.7

**文献标识码:**A

**文章编号:**1673-0356(2020)09-0004-04

聚酰亚胺(PI)是一种性能优异的高性能材料,其分子链中含有酰亚胺环状结构,分子链上芳环密度较大,具有耐高/低温、耐辐射、力学性能优异和化学稳定性好等特点,被广泛应用于工程塑料、纤维、高温过滤、热防护服、黏合剂、汽车和微电子器件等领域<sup>[1-2]</sup>。采用静电纺丝法制备的PI纳米纤维膜具有比表面积大、孔径小、制备工艺简单等优点,为PI的应用进一步拓展了范围。本文综述了近些年来静电纺PI纳米纤维的制备技术、改性方法以及在空气过滤、电池隔膜和光催化等方面的应用研究现状。

## 1 PI 纳米纤维制备

目前采用静电纺丝技术制备PI纳米纤维的方法分为2种:两步法和一步法。两步法以均苯四酸二酐(PMDA)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)等单体为原料合成聚酰亚胺酸(PAA)溶液,制备静电纺PAA纳米纤维,然后经热酰亚胺化处理将PAA纳米纤维转化为PI纳米纤维;一步法是将可溶性PI粉体溶于有机溶剂配置纺丝液,直接经静电纺丝获得PI纳米纤维。

李学佳等分析了纺丝工艺参数对两步法制备的PI纳米纤维形貌的影响。结果发现,纺丝液质量分数为20%,纺丝电压为20 kV,接收距离为18 cm时可获得形貌较好的纳米纤维<sup>[3]</sup>。孙自淑等分析了热亚胺化温度对纤维结构和性能的影响,热亚胺化最佳温度为300℃,低于此温度会导致亚胺化不完全。PI纳米纤维的结晶度和热分解温度随处理温度的升高呈现升高趋

势<sup>[4]</sup>。于晓慧等发现在200℃以前采用较高的升温速度,200℃后采用缓慢升温速度可以改善纤维的热亚胺化效率<sup>[5]</sup>。

在两步法中主要有2个问题,一是PAA合成工艺复杂且在纺丝过程中存在降解现象;二是纤维表面易形成微孔且存在热亚胺化不彻底的问题。一步法工艺流程简单且所制备的纤维表面规整,因此具有很大优势。陈俊等分析了纺丝工艺参数对纤维结构的影响。当纺丝液质量分数由22%增加到30%时,纤维直径和直径分布范围增大,纺丝液质量分数较小时,出现纺锤状纤维,纺丝液质量分数较大时,纤维易发生粘连现象;纺丝电压对纤维结构影响不显著;纤维直径随着流速增加而增大,流速达到一定程度后会出现纤维粘连和纤维呈纺锤状现象<sup>[6]</sup>。

申莹等研究了以N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和吐温80所组成的溶剂体系对PI纳米纤维结构和性能的影响。吐温80可提高PI纺丝液黏度,改善可纺性,但是含有吐温80所获得的PI纳米纤维表面出现了褶皱结构,且纤维平均直径、机械强度和热稳定性均降低。相较于未含有吐温80纺丝液制备的PI纳米纤维,加入吐温80后所制备的纳米纤维平均直径减小了33.3%,热分解温度降低了21.3%,断裂强度降低了33.5%。

王敏超等探讨了热处理对一步法制备的PI纳米纤维膜力学性能的影响。研究发现热处理有助于PI纤维结晶结构的完善,促使残余溶剂挥发,增加纤维间交联点数,改善隔膜力学性能。相较于20℃处理的PI纳米纤维膜,150℃处理后的PI纳米纤维膜最大拉伸应力提高了38.6%,最大拉伸应变提高了35.7%<sup>[7]</sup>。

收稿日期:2020-05-09

作者简介:邓洪(1990-),男,助理研究员,硕士,主要从事纺织领域发明专利审查工作。

## 2 PI 纳米纤维改性

### 2.1 掺杂改性

为改善 PI 纳米纤维膜力学性能,丁陈辉结合原位聚合法和静电纺丝技术制备了氧化石墨烯(GO)掺杂改性的 PI/GO 复合纳米纤维膜。相较于纯 PI 纳米纤维膜,复合膜强度提高了 42.5%<sup>[8]</sup>。易波等发现当 GO 质量分数为 0.5% 时,所获得的 PI 纳米纤维膜纤维直径最小,断裂强度为 14.43 MPa,相较于纯 PI 纳米纤维膜具有更好的热稳定性,初始热分解温度提高了 15 °C<sup>[9]</sup>。刘飞燕等在 PAA 纺丝液中混入纳米碳化硅(SiC),制备 PI/SiC 复合纳米纤维, PAA 固含量为 15%, SiC 质量分数为 6% 的纺丝液所制备的复合纳米纤维直径为 250 nm 左右,热分解温度为 550 °C<sup>[10]</sup>。

柯洋丽等制备了多壁碳纳米管/PI 纳米纤维膜,一方面多壁碳纳米管分散在聚合物中可充当高分子链间的连接点,限制 PI 分子的热振动,提高大分子链分解所需能量,另一方面多壁碳纳米管具有优异的耐高温及高导热性,能把聚合物分子热能顺利导出从而改善 PI 纳米纤维的热稳定性<sup>[11]</sup>。张殿波等还发现加入氨基化多壁碳纳米管制备的 PI 复合纤维膜的结晶度和热尺寸稳定性随着氨基化多壁碳纳米管含量的增加均有明显提升<sup>[12]</sup>。

在纺丝液中掺杂磁性或导电性物质可以改善 PI 纳米纤维的电磁性能。董馨茜将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子加入 PAA 纺丝液中制备 PI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米纤维膜,用作电磁屏蔽材料。该复合纳米纤维膜表现出良好的磁畴性能,其介电常数、介电损耗和磁性均随着磁性纳米粒子质量分数的增加而逐渐增大<sup>[13]</sup>。王小燕等发现,添加质量分数为 4% 的碳纳米纤维短纤时,所获得 PI 复合纳米纤维膜的介电常数达到最大<sup>[14]</sup>。

张福婷等以硝酸银为银源制备了 PI/Ag 纳米纤维,发现银粒子平均粒径为 10 nm 并在 PI 基体表面均匀分散,该纳米纤维膜对枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率高达 99.1%<sup>[15]</sup>。

### 2.2 表面改性

经表面处理可以改善 PI 纳米纤维膜的拒水性能。刘元仁在 PI 纳米纤维膜表面利用多巴胺与聚乙烯亚胺发生的交联反应构建了一层仿生物胶的正电荷黏性层,然后再将带有负电荷的二氧化硅吸附到纳米纤维表面,对纳米纤维膜表面结构进行重新构造,提高纤维

表面粗糙度;最后对纳米纤维膜进行氟化处理降低表面能,制备超疏水结构的 PI 纳米纤维膜,其水接触角高达 152°<sup>[16]</sup>。

王杰采用原位吸附碱减法和原位络合沉积法制备了二氧化锆同轴包覆的 PI 纳米纤维膜。结果发现,二氧化锆层的包覆不仅极大地改善了 PI 纳米纤维膜的微孔结构和机械性能,而且改善了 PI 纳米纤维膜的热尺寸稳定性和对电解液的浸润性<sup>[17]</sup>。

吕建峰等通过在 PI 纳米纤维膜表面预涂覆功能单体聚合物并结合热交联反应,制备了表面有茶碱分子印迹聚合物层的 PI 纳米纤维复合膜。该复合膜对茶碱有较大的静态吸附结合容量,且对茶碱与可碱的动态选择性分离因子较高<sup>[18]</sup>。

## 3 PI 纳米纤维应用

### 3.1 空气过滤

杨文秀等为改善 PI 纳米纤维滤料的过滤性能,在 PI 纺丝液中掺杂氧化石墨烯(GO)制备复合滤料。GO 的掺杂可明显改善纺丝液的电导率,使纳米纤维直径降低,纳米纤维膜孔径减小,过滤效率提高<sup>[19]</sup>。黄政等对掺杂聚四氟乙烯纳米颗粒的 PI 纳米纤维滤料进行电晕放电驻极处理,所制备的复合滤料过滤效率高达 99.91%,过滤阻力仅为 69 Pa<sup>[20]</sup>。

静电纺 PI 纳米纤维因强度较低的缺陷限制了其使用范围,目前常采用与其他过滤材料基体进行复合的方式来改善滤料力学性能。尚磊明等在 2 层耐高温非织造材料之间接收 1 层 PI 纳米纤维,并经热压固化处理制备了 3 层复合结构的耐高温纤维滤料。两侧的非织造材料基布保障了该复合滤料具有良好的机械性能,中间层的纳米纤维可有效改善复合滤料的过滤性能,粒径大于 2.0 μm 和 1.0~2.0 μm 气溶胶的过滤效率分别高达 100% 和 99.5%<sup>[21]</sup>。张子浩将制备的纺 PI 纳米纤维膜与纺黏非织造材料进行复合制备复合滤料,发现当复合膜厚度在 57.38 μm 时,该复合滤料过滤效率高达 99.99%<sup>[22]</sup>。

### 3.2 电池隔膜

因优异的热稳定性,PI 纳米纤维用作锂离子电池隔膜可以改善电池的安全性能。周近惠等发现相较于 PP 隔膜,PI 纳米纤维膜表现出更加优异的热稳定性、吸液性能和电化学性能,在高电压充放电测试中,PI 隔膜电池相较于 PP 隔膜电池初次放电比容量提高了

19.9%，50次充放电循环后容量保持率提高了30.4%<sup>[23]</sup>。

王璐将氯丙基倍半硅氧烷纳米颗粒填充到PAA纺丝液中制备复合锂离子电池隔膜，所组装电池表现出优良的电化学性能，初次放电比容量为168.4 mAh/g，容量保持率达到91.96%<sup>[24]</sup>。巩桂芬等在纺丝液中添加纳米二氧化钛颗粒制备了PI复合纳米纤维锂离子电池隔膜。二氧化钛与PI之间的键合作用力以及与电解液间良好的相容性可改善复合隔膜的机械性能及电化学性能，PI复合膜的离子电导率相较纯PI膜提高了100.1%，所组装电池在25℃和120℃下经100次循环后容量保持率分别提高了11.7%和13.0%<sup>[25]</sup>。

传统的PI纳米纤维隔膜，一方面纤维之间互相搭接无强有力的黏结点，另一方面遇电解液会膨胀且溶胀尺寸无法控制，因此纳米纤维隔膜机械性能不佳，可采用交联的方法改善PI纳米纤维隔膜力学性能<sup>[26]</sup>。孔令怡对所制备的含氟聚酰亚胺纳米纤维隔膜进行热交联处理，不仅机械强度得到改善，而且隔膜的孔径变小，孔径分布变窄，可有效阻止锂枝晶的生长和渗透，改善电池的安全性能<sup>[27]</sup>。黄素菊通过溶致交联法和熔致交联法对PI纳米纤维膜进行交联处理后纤维膜间形成微交联，纤维间的相互作用增强，纤维膜的断裂强度最高提升了4.16倍<sup>[28]</sup>。林冬燕利用酸刻蚀和水解双重作用制备了具有交联形貌的PI复合纳米纤维电池隔膜，相较于纯PI隔膜，复合隔膜的断裂强度提高了11.8倍<sup>[29]</sup>。

刘延波等将静电纺PI纳米纤维膜与改性处理后的PE商业隔膜复合，制备PI/PE/PI复合锂离子电池隔膜。相较于商业膜，所制备的复合膜具有较高的热安全性和电化学性能，且具有低温热闭孔性<sup>[30]</sup>。

### 3.3 光催化降解

李学佳等将制备的PI/二氧化钛复合纳米纤维膜用于光催化降解亚甲基蓝，发现随着二氧化钛质量分数的增加，纳米纤维直径减小，比表面积增大，光催化性能提高<sup>[31]</sup>。韩捷在经两步法制备的PI纳米纤维表面用水热法生长二氧化钛纳米棒，然后再在二氧化钛纳米棒上复合二硫化钼纳米片制备PI纳米纤维复合光催化材料。通过紫外光吸收光谱分析，所制备的光催化材料在紫外光条件下，经180 min后，亚甲基蓝溶液降解率达到92%<sup>[32]</sup>。

为进一步提高纤维的比表面积，改善催化性能，顾

萍以PAA为壳层、聚醚酰亚胺(PEI)为芯层，采用同轴静电纺丝制备皮芯结构纳米纤维，再经银(Ag)离子交换还原处理，使PAA交联不溶于有机溶剂，随后将芯层的PEI用有机溶剂溶解，制备了内径范围为200~700 nm，外径范围为300~1 000 nm的PI/Ag复合纳米管。研究发现，复合纳米纤维管中的Ag层是以单质Ag的形式存在的，使用该复合纳米管对亚甲基蓝在可见光光照下进行光催化降解，经240 min后，降解率达到92.7%，经10次重复使用后降解率仍高达90%左右<sup>[33]</sup>。

## 4 结语

PI静电纺纳米纤维膜具有热尺寸稳定性和化学稳定性好等优点，在其制备方法、改性技术和应用研究方面已经取得了很大的发展，但大多处在实验室研究阶段，距离实际生产应用还有很多问题亟待解决，主要包括以下2个方面：一是其力学性能差，大大限制其实际使用范围；二是静电纺制备纳米纤维生产速率低，产量较小。

### 参考文献：

- [1] 申莹,李大伟,刘庆生,等.聚酰亚胺纳米纤维的制备及性能表征[J].高分子材料科学与工程,2020,36(1):44-49.
- [2] 于颖.多层超疏水PI纳米纤维复合膜的制备及其表征[D].南昌:江西师范大学,2019.
- [3] 李学佳,王欣,魏取福.静电纺丝法制备聚酰亚胺纳米纤维及其表征[J].化工新型材料,2014,42(5):81-82.
- [4] 孙自淑,宋启军.亚胺化温度对聚酰亚胺纳米纤维结构和性能的影响[J].化工新型材料,2017,45(9):153-155.
- [5] 于晓慧,张文朋,操建华,等.原位红外光谱法研究电纺聚酰胺酸纳米纤维膜热亚胺化过程[J].高等学校化学学报,2014,35(10):2246-2251.
- [6] 陈俊,张代军,张天骄,等.溶液静电纺丝制备热塑性聚酰亚胺超细纤维无纺布[J].材料工程,2018,46(2):41-49.
- [7] 王敏超,熊杰.聚酰亚胺纳米纤维膜的制备和力学性能研究[J].浙江理工大学学报,2014,31(11):617-620.
- [8] 丁陈辉.高强度聚酰亚胺/氧化石墨烯复合纳米纤维的制备及其性能研究[D].南昌:江西师范大学,2019.
- [9] 易波,赵运涛,李静,等.电纺聚酰亚胺/氧化石墨烯复合纳米纤维膜的制备及性能研究[J].化工新型材料,2019,47(5):64-67.

- [10] 刘飞燕,任圆圆,曹睿,等. 静电纺丝法制备聚酰亚胺/碳化硅复合纳米纤维[J]. 化学与生物工程, 2018, 35(11): 8-11.
- [11] 柯洋丽,彭夏,高雯雯. 静电纺丝制备多壁碳纳米管/聚酰亚胺复合纤维膜[J]. 分析仪器, 2017, (3): 83-87.
- [12] 张殿波,谭文军,锋甘,等. 碳纳米管/聚酰亚胺复合纤维的制备及性能[J]. 合成纤维, 2018, 47(5): 24-31.
- [13] 董馨茜,刘立柱,翁凌,等. 电纺制备聚酰亚胺/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米复合薄膜及其性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(8): 161-166.
- [14] 王小燕,许文慧,侯豪情. 电纺碳纳米纤维短纤增强的高介电常数聚酰亚胺复合材料[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2017, 41(3): 221-224.
- [15] 张福婷,周金龙,黄海瑞,等. 静电纺丝法制备抑菌性聚酰亚胺纳米纤维[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(4): 781-785.
- [16] 刘元仁. 超疏水聚酰亚胺纤维膜的制备及其膜蒸馏应用实验研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.
- [17] 王杰. 二氧化锆同轴包覆的聚酰亚胺纳米纤维膜的制备及其作为锂离子电池隔膜的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2019.
- [18] 吕建峰,许振良,马晓华. 茶碱分子印迹聚酰亚胺纳米纤维膜的制备与表征[J]. 功能高分子学报, 2016, 29(1): 91-97.
- [19] 杨文秀,刘冬冬,胡雪敏. GO/PI复合纳米纤维的制备及其过滤性能研究[J]. 上海纺织科技, 2020, 48(3): 26-28.
- [20] 黄政,曾鸣,李芳颖,等. 聚酰亚胺驻极体空气过滤材料的研究与制备[J]. 产业用纺织品, 2019, 37(4): 19-24.
- [21] 尚磊明,蕾李,李艳香,等. 复合聚酰亚胺滤毡的制备及其滤除PM<sub>2.5</sub>颗粒[J]. 过程工程学报, 2016, 16(5): 862-869.
- [22] 张子浩. 静电纺聚酰亚胺纳米纤维高温过滤材料开发[D]. 天津:天津工业大学, 2014.
- [23] 周近惠,焦晓宁,康卫民. 聚酰亚胺静电纺隔膜的电化学性能[J]. 天津工业大学学报, 2014, 33(1): 15-19.
- [24] 王璐. 聚酰亚胺纳米纤维锂电池隔膜的制备及性能研究[D]. 天津:天津工业大学, 2019.
- [25] 巩桂芬,李泽,王磊,等. 静电纺TiO<sub>2</sub>改性联苯型聚酰亚胺锂离子电池隔膜[J]. 材料研究学报, 2020, 34(3): 169-175.
- [26] 陈志平,黄孙息,朱恒斌,等. 聚酰亚胺在锂电池隔膜领域的研究进展[J]. 绝缘材料, 2018, 51(4): 1-5.
- [27] 孔令怡. 聚酰亚胺基膜的制备及其在锂离子电池中的应用[D]. 广州:华南理工大学, 2019.
- [28] 黄素菊. 聚酰亚胺纳米纤维膜的微交联及其作为锂离子电池隔膜的应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- [29] 林冬燕. 具有交联形貌的二氧化硅/聚酰亚胺复合纳米纤维膜的制备及其作为锂电池隔膜的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
- [30] 刘延波,刘凯强,赵新宇,等. PI/PE/PI纳米纤维基复合锂电隔膜的开发[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2017, 34(3): 6-12.
- [31] 李学佳,傅海洪. 聚酰亚胺/TiO<sub>2</sub>复合物纳米纤维的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(11): 80-82.
- [32] 韩捷. 功能化聚酰亚胺纳米纤维制备及其性能研究[D]. 镇江:江苏科技大学, 2018.
- [33] 顾萍. 聚酰亚胺/银和聚酰亚胺/镍复合纳米管的制备、形貌调控及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2018.

## Application and Research Status of Electrospinning Polyimide Nanofibers

DENG Hong

(Patent Examination Cooperation Sichuan Center of the Patent Office, CNIPA, Chengdu 610213, China)

**Abstract:** Polyimide nanofibers had a wide range of applications due to their large specific area, good thermal stability and chemical resistances. The preparation process of electrostatic spinning polyimide nanofibers was introduced, including two-step method and one-step method. The modification methods of polyimide nanofibers were analyzed. The applications of polyimide nanofibers in air filtration, lithium ion battery separator and photocatalytic degradation were reviewed in detail.

**Key words:** polyimide; electrostatic spinning nanofiber; filtration; battery separator; photocatalytic degradation