



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103154335 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201180047942.X

(22)申请日 2011.10.05

(30)优先权数据
12/899770 2010.10.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.04.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/054863 2011.10.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/047960 EN 2012.04.12

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 T.J.丹尼斯 L.克里什纳墨菲
G.E.西蒙斯 S.弗里斯克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 邹雪梅 李炳爱

(51)Int.Cl.
D01D 10/02(2006.01)

D06C 7/00(2006.01)

D01F 6/60(2006.01)

D04H 1/4326(2012.01)

(56)对比文件

US 2009/0286904 A1,2009.11.19,

US 2009/0286904 A1,2009.11.19,

US 2003/0164090 A1,2003.09.04,第3页第26段以及第6页第51段.

US 5708128 A,1998.01.13,说明书第33栏第33-44行.

CN 1148400 C,2004.05.05,全文.

CN 1468391 A,2004.01.14,

CN 1491251 A,2004.04.21,

杨建伟等.共聚与机械共混对PMDA/ODA型聚酰亚胺性能的影响.《应用化工》.2009,第38卷(第3期),第363-365页.

王兆礼等.静电纺丝法制备聚酰亚胺纳米纤维.《绝缘材料》.2006,第39卷(第6期),第7-8页以及第12页.

审查员 陈启

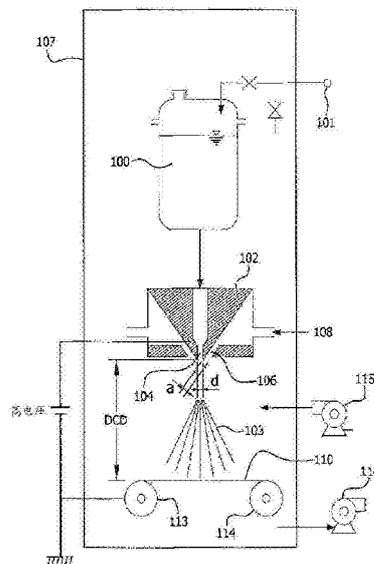
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

聚酰胺酸纤维至聚酰亚胺纤维的快速热转化

(57)摘要

本发明提供了一种方法,所述方法包括将聚酰胺酸纤维加热到第一温度至第二温度的范围内的温度并持续5秒至5分钟范围内的一段时间以形成聚酰亚胺纤维,其中所述第一温度为所述聚酰胺酸的酰亚胺化温度,而所述第二温度为所述聚酰亚胺的分解温度。



1. 方法,包括:

将聚酰胺酸纤维加热到第一温度至第二温度的范围内的温度并持续5秒至30秒范围内的一段时间以形成聚酰亚胺纤维,其中在第一温度至第二温度的范围内的温度下加热聚酰胺酸纤维的方法获得至少0.51的亚胺化度DOI,所述亚胺化度为由测量给定样本的红外光谱所计算出 1375cm^{-1} 处的酰亚胺C-N吸光度与 1500cm^{-1} 处的对位取代的C-H吸水度的比率,

其中所述第一温度为所述聚酰胺酸的酰亚胺化温度,并且所述第二温度为所述聚酰亚胺的分解温度,

其中所述聚酰胺酸纤维包括聚酰胺酸,所述聚酰胺酸是通过四羧酸二酐与有机二胺反应获得的,并且所述聚酰胺酸被热转化为聚酰亚胺。

2. 根据权利要求1所述的方法,还包括在第一温度至第二温度的范围内的温度下加热所述聚酰胺酸纤维的步骤之前,在室温至所述第一温度的范围内的温度下预热所述聚酰胺酸纤维。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中加热所述聚酰胺酸纤维至一定温度的步骤包括以 $60^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 至 $250^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 范围内的速率加热所述聚酰胺酸纤维。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中加热所述聚酰胺酸纤维的步骤包括在红外加热炉中加热所述聚酰胺酸纤维。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚酰胺酸纤维包含全芳族聚酰胺酸纤维。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述全芳族聚酰胺酸纤维包含PMDA/ODA。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚酰亚胺纤维包含PMDA/ODA。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚酰胺酸纤维包含多个聚酰胺酸纳米纤维。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述多个聚酰胺酸纳米纤维为聚酰胺酸纳米纤维网的形式。

10. 根据权利要求9所述的方法,还包括在加热所述聚酰胺酸纤维至一定温度的步骤之前压延所述聚酰胺酸纳米纤维网。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚酰胺酸纤维具有10微米或更低的数均纤维直径。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚酰胺酸纤维具有1500nm或更低的数均纤维直径。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚酰胺酸纤维具有在100nm至1000nm范围内的数均纤维直径。

聚酰胺酸纤维至聚酰亚胺纤维的快速热转化

[0001] 本专利申请要求2010年10月7日提交的美国专利申请SN12/899,770的外国优先权和权益,所述文献全文以引用方式并入本文作为其一部分以用于所有目的。

[0002] 相关专利申请

[0003] 本专利申请与2009年12月15日提交的共同未决的美国临时专利申请61/286618、61/286628和61/286623主题相关。

技术领域

[0004] 本发明涉及将聚酰胺酸纤维、纳米纤维或纳米纤维网分别快速热转化成聚酰亚胺纤维、纳米纤维和纳米纤维网的方法。

背景技术

[0005] 聚酰亚胺(PI)是一类重要的高性能聚合物,并且用于广泛的应用范围,例如微电子、航空工业、分隔膜、电池隔膜。PI传统上由两步方法合成。首先,在非质子极性溶剂中由四羧酸二酐与有机二胺低温缩聚制备聚酰胺酸。然后将如此制得的聚酰胺酸热转化、化学转化或采用二者的组合转化成聚酰亚胺。根据如Bryant, R.G. 在2006年“Polyimides, Encyclopedia of Polymer Science and Technology”中所述的聚酰胺酸至聚酰亚胺转化的机理,在转化早期阶段,由于聚合物较低的T_g和有助于闭环的溶剂的较高可得性,亚胺化反应速率较快。然而,随着转化率的增加,由于聚合物的T_g增加并且溶剂可得性降低,亚胺化反应速率降低。在纤维(高表面积)和流延膜中发现该两步速率效应,其中较厚的薄膜具有较高的亚胺化初始反应速率。此外,表面与体积比最高的干燥聚酰胺酸粉末亚胺化最慢。文献中公开的聚酰胺酸至聚酰亚胺的热转化时间长,花费20分钟至数小时。

[0006] Huang等人在“European Polymer Journal”(42(2006)1099-1104)中公开了通过在100℃至450℃范围内的温度下真空加温退火共3小时以上,将静电纺纱BPDA-PDA聚酰胺酸亚胺化,来制备BPDA-PDA聚酰亚胺薄膜和静电纺纱纳米纤维薄板。

[0007] Zhang等人在“The2006InternationalConference on MEMS, NANO and Smart Systems”中公开了将PMDA-ODA PAA静电纺纱纤维转化成聚酰亚胺的一系列80℃至300℃下的连续热处理,共需要4小时30分钟时间。

[0008] Jirsak等人在“Journal of Nanomaterials”(doi:10.1155/2010/842831)中公开了在60℃至300℃温度范围内一系列加温退火步骤共6小时后,将ODPA-ODA聚酰胺酸静电纺纱纤维薄层热亚胺化。

[0009] PAA转化成PI的长亚胺化反应时间造成制造成本总体增加,这继而可影响利润率。因此,需要由聚酰胺酸纤维制备聚酰亚胺纤维的新方法,其使用较短时间将聚酰胺酸热转化成聚酰亚胺。

发明内容

[0010] 在一个方面,本发明提供了一种方法,所述方法包括将聚酰胺酸纤维加热到第一

温度至第二温度的范围内的温度并持续5秒至5分钟范围内的一段时间以形成聚酰亚胺纤维,其中所述第一温度为所述聚酰胺酸的酰亚胺化温度,而所述第二温度为所述聚酰亚胺的分解温度。

附图说明

[0011] 图1为示例性电吹设备的示意图。

[0012] 图2为示例性红外加热炉一部分的示意图。

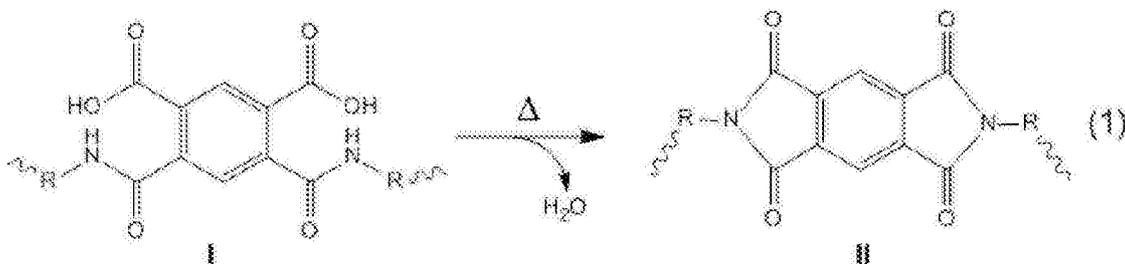
具体实施方式

[0013] 根据本发明,提供了一种方法,所述方法包括将聚酰胺酸(PAA)纤维在第一温度至第二温度的范围内的温度下加热5秒至5分钟范围内的一段时间以形成聚酰亚胺纤维,其中所述第一温度为所述聚酰胺酸的酰亚胺化温度,而所述第二温度为所述聚酰亚胺的分解温度。

[0014] 如本文所用,术语“纤维”是指具有小于10微米,甚至小于3微米,并且甚至小于1500nm数均直径的纤维。此外,如本文所用,术语“纳米纤维”是指具有小于1000nm,甚至小于800nm,甚至介于50nm和500nm之间,并且甚至介于100和400nm之间的数均直径的纤维。就非圆形横截面的纳米纤维而言,如本文所用,术语“直径”是指最大的横截面尺寸。

[0015] 聚酰胺酸I可热转化、化学转化或采用二者的组合转化成聚酰亚胺II,如下文反应方案(1)中所示。根据R基团的特性,聚酰亚胺II可以是部分芳族或全芳族。本文所公开的PAAI纤维转化成PIII纤维的发明仅着重于热转化。然而,本文所公开的PAAI至PIII的热转化可与化学转化组合,以进一步缩短转化时间或优化工艺。

[0016]

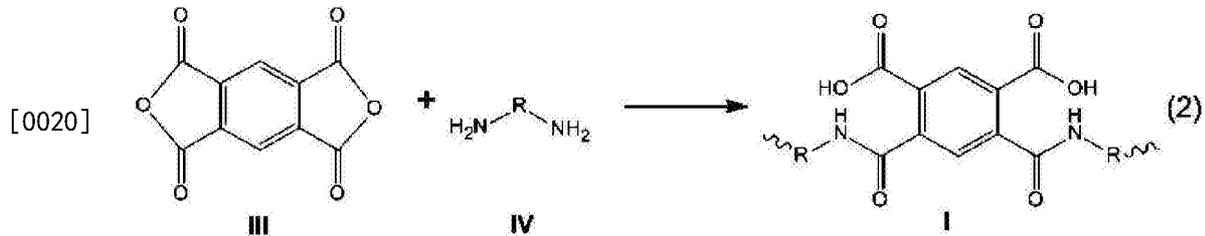


[0017] 聚酰胺酸纤维可由任何适宜的方法制造。在适于本发明的一个方法中,通过如下文详细描述的电吹聚酰胺酸溶液获得聚酰胺酸纤维。在另一个方法中,通过聚酰胺酸溶液静电纺纱获得聚酰胺酸纤维。静电纺纱是本领域熟知的,并且Huang等人在“Adv. Mat.” (DOI:10.1002/adma.200501806)中公开,聚酰胺酸溶液静电纺纱形成聚酰胺酸纳米纤维团。然而,可采用其它纤维制备工艺如熔喷。在一个实施例中,聚酰胺酸纤维包括聚酰胺酸纳米纤维。在另一个实施例中,聚酰胺酸纳米纤维为聚酰胺酸纳米纤维网的形式。在一个实施例中,所述纳米纤维网包含多个聚酰胺酸纳米纤维。

[0018] 如本文所用,术语“纳米纤维网”代表“非织造”制品的一个亚组,其中所述纤维被命名“纳米纤维”,其特征在于数均横截面直径小于1000nm。出于本发明的目的,使用术语“非织造”制品的ISO9092定义:“定向或任意取向的纤维通过摩擦、和/或内聚力和/或粘附力粘结在一起的制造片材、幅材或棉絮,不包括纸材和织造、针织、簇成、缝编混入接结纱或

长丝、或者通过湿磨法毡化(无论是否另外针刺)的产品。纤维可为天然来源或制造来源。它们可为短纱或连续长丝或原位形成。”本文所采用的纳米纤维网限定相对平坦、柔韧和多孔的平面结构,并且通过一根或多根连续长丝平放形成。

[0019] 用于上文所述电吹法和静电纺纱中的聚酰胺酸I可通过在低至中等温度下,在非质子极性溶剂中使四羧酸二酐III与有机二胺IV反应获得,如反应方案(2)中所示:



[0021] 反应(2)中四羧酸二酐III与有机二胺IV的摩尔比介于0.2至6,或0.5至2.0,或0.9至1.0之间。

[0022] 反应(2)中可使用任何适宜的四羧酸二酐III,包括但不限于均苯四甲酸二酐(PMDA);联苯四甲酸二酐(BPDA);3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA);2,3,6,7-萘四甲酸二酐;3,3',4,4'-四羧基联苯二酐;1,2,5,6-四羧基萘二酐;2,2',3,3'-四羧基联苯二酐;2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐;双(3,4-二羧基苯基)砒二酐;双(3,4-二羧基苯基)醚二酐;萘-1,2,4,5-四甲酸二酐;萘-1,4,5,8-四甲酸二酐;吡嗪-2,3,5,6-四甲酸二酐;2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐;1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐;1,11-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐;双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐;双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐;苯-1,2,3,4-四甲酸二酐;3,4,3',4'-四羧基二苯甲酮二酐;二萘嵌苯-3,4,9,10-四甲酸二酐;双(3,4-二羧基苯基)醚四甲酸二酐;以及它们的混合物。

[0023] 适宜的有机二胺IV包括但不限于二氨基二苯醚(ODA)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(RODA)、和1,4-苯二胺(PDA);间苯二胺;对苯二胺;4,4'-二氨基二苯基丙烷;4,4'-二氨基二苯基甲烷对二氨基联苯;4,4'-二氨基二苯基硫醚;4,4'-二氨基二苯砒;4,4'-二氨基二苯醚;1,5-二氨基萘;3,3'-二甲基对二氨基联苯;3,3'-二甲氧基对二氨基联苯;双-(对-β-氨基叔丁基苯基)醚;1-异丙基-2,4-间苯二胺;间苯二甲二胺;对苯二甲二胺;二(对氨基环己基)甲烷;己二胺;庚二胺;辛二胺;癸二胺;壬二胺;4,4-二甲基七亚甲基-2,11-二氨基十二烷;1,2-双(3-氨基丙氧基乙烷);2,2-二甲基丙二胺;3-甲氧基己二胺;2,5-二甲基己二胺;3-甲基庚二胺;哌嗪;1,4-二氨基环己烷;1,12-二氨基十八烷;2,5-二氨基-1,3,4-噻二唑;2,6-二氨基蒽醌;9,9'-双(4-氨基苯基苄);p,p'-4,4-双(氨基苯氧基);5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶硫醚;2,4-二氨基异丙基苯;以及它们的混合物。

[0024] 出于本发明的目的,表1列出符合聚酰亚胺领域实践的一些常用二酸酐III和二胺IV的缩写和命名:

[0025]

表 1		
缩写	化学名称	化学结构
PMDA	均苯四甲酸二酐	<p>PMDA</p>
BPDA	联苯四甲酸二酐	<p>BPDA</p>
ODA	二氨基二苯醚	<p>ODA</p>
RODA	1,3-双(4-氨基苯氧基)苯	<p>RODA</p>
PDA	1,4-苯二胺	<p>PDA</p>

[0026]

TDI	2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯	
MDI	二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯	
BTDA	3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐	

[0027] 反应方案(2)中,任何适宜的非质子极性溶剂可用于聚酰胺酸I的合成中。适宜的有机溶剂用作聚酰胺酸和至少一种反应物的溶剂。适宜的溶剂对反应物(二酐III或二胺IV)是惰性的。在一个实施例中,所述溶剂为聚酰胺酸以及二酐和二胺的溶剂。N,N-二烷

基酰胺类常规液体有机溶剂可用作本发明方法中的溶剂。示例性溶剂包括但不限于N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、N,N-二乙基甲酰胺(DMF)、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲氧基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺等。可用于本发明中的其它溶剂为：二甲亚砜、四甲基脒、吡啶、二甲砜、六甲基磷酸酰胺、四亚甲基砜、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、丁内酯、和N-乙酰基-2-吡咯烷酮。所述溶剂可单独使用，可以溶剂组合形式使用，或与不良溶剂如苯、苯甲腈、二氧杂环己烷、二甲苯、甲苯和环己烷组合使用。

[0028] 得自反应方案(2)的聚酰胺酸I的分子量取决于多个因素，如单体纯度、防湿度、溶剂选择、以及低至中等温度的保持。反应(2)可在最高175°C的温度下进行，但是优选在低于75°C的温度下进行。温度的限制来自于限制分子量的三个可能的反应：(a)部分转化成聚酰亚胺，释放出使聚酰胺酸水解I的水；(b)高于100°C下大量转化成聚酰亚胺II，除了水解以外，这可造成低分子量聚合物从反应介质中过早沉淀出来；以及(c)与溶剂的可能的转酰氨基反应。

[0029] 本文方法包括将如此获得的聚酰胺酸纤维在第一温度至第二温度的范围内的温度下加热5秒至5分钟，或5秒至4分钟，或5秒至3分钟，或5秒至30秒范围内的一段时间以形成聚酰亚胺纤维。第一温度为聚酰胺酸的酰亚胺化温度。出于本发明的目的，给定聚酰胺酸纤维的酰亚胺化温度为低于500°C的温度，在加热速率为50°C/分钟的热重量(TGA)分析中，%重量损失/°C降低至低于1.0，优选低于0.5，其中精度为±0.005重量%和±0.05°C。第二温度为由给定聚酰胺酸纤维形成的聚酰亚胺纤维的分解温度。此外，出于本发明的目的，聚酰亚胺纤维的分解温度是高于酰亚胺化温度的温度，在此温度下，在热重量分析(TGA)中，%重量损失/°C增至高于1.0，优选高于0.5，其中精度为±0.005重量%和±0.05°C。

[0030] 在适用于本发明实施的一个方法中，在酰亚胺化温度和分解温度范围内的温度下加热聚酰胺酸纤维，在这一步骤之前，在室温和酰亚胺化温度范围内的温度下将聚酰胺酸纤维预热。低于酰亚胺化温度下预热的附加步骤能够缓慢移除存在于聚酰胺酸纤维中的残余溶剂，并且防止因在或高于酰亚胺化温度下加热而突然移除溶剂蒸气和高浓度的溶剂蒸气而造成的暴燃的可能。

[0031] 聚酰胺酸纤维热转化成聚酰亚胺纤维的步骤采用任何适宜的工艺进行，如在空气或惰性气氛如氩气或氮气中，在对流炉、真空炉、红外加热炉中加热。适宜的炉可设定在单一温度下，或可具有多个温度区，其中每个区设定在不同的温度下。在一个实施例中，加热可分步完成，如在间歇方法中一样。在另一个实施例中，加热可以连续方法完成，其中样品可经历温度梯度。在某些实施例中，以60°C/分钟至250°C/秒，或250°C/分钟至250°C/秒范围内的速率加热聚酰胺酸纤维。

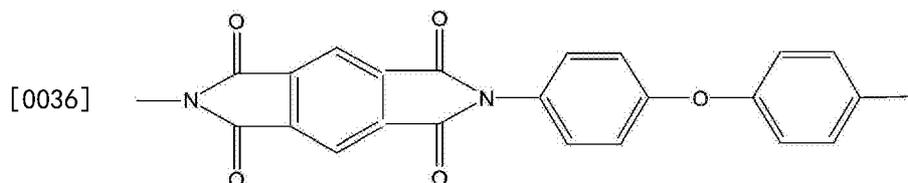
[0032] 在一个实施例中，在多区红外加热炉中加热聚酰胺酸纤维，其中每个区设定在不同的温度下。在可供选择的实施例中，所有区设定至相同的温度。在另一个实施例中，红外加热炉还包括传送带上方和下方的红外加热器。在适用于本发明的红外加热炉的另一个实施例中，每个温度区设定至室温和第四温度范围内的温度，所述第四温度比第二温度高150°C。图2示意性地说明示例性6区红外加热炉的一部分，其详细描述于下文中。应当指出的是，每个区的温度由具体的聚酰胺酸、接触时间、纤维直径、发射器至发射器距离、残余溶剂含量、吹扫空气温度和流量、纤维网基重(基重为以克每平方米为单位的材料重量)决定。例

如, PMDA/ODA的常规退火范围为400–500℃, 而BPDA/RODA的常规退火范围为约200℃; 如果加热至400℃, BPDA/RODA将分解。而且可以缩短接触时间, 而提高红外加热炉温度, 反之亦然。在一个实施例中, 纤维网通过传送带进入炉子, 并且在5秒至5分钟范围下的总时间内通过每个区, 所述总时间由传送带速率决定。在另一个实施例中, 纤维网未由传送带传送。

[0033] 在第一温度至第二温度的范围内的温度下加热聚酰胺酸纤维的方法获得至少0.51的下文定义的亚胺化度(DOI), 优选至少0.54的DOI, 最优选至少0.57的DOI。在大多数情况下, 分析方法显示, 即使在长时间的亚胺化反应之后, 也难以达到完全亚胺化。就实用目的而言, 当亚胺化百分比对时间曲线图的比降在根据本文实施者需要而确定的所选时间间隔内达到零时, 实现完全亚胺化。

[0034] 在一个实施例中, 聚酰胺酸纤维包括聚酰胺酸纳米纤维。在另一个实施例中, 聚酰胺酸纳米纤维为聚酰胺酸纳米纤维网的形式。在适于实施本发明的方法中, 在将聚酰胺酸转变成聚酰亚胺的第一温度至第二温度范围内的温度下加热聚酰胺酸的步骤之前, 将聚酰胺酸纳米纤维网压延。

[0035] 聚酰亚胺通常以形成单体单元的缩合反应物的名字称呼。本文将遵守该惯例。因此, 将由单体单元均苯四甲酸二酐(PMDA)和氧代二苯胺(ODA)形成并且由下列结构表示的聚酰亚胺命名为PMDA/ODA。



[0037] 在一个实施例中, 聚酰亚胺纳米纤维网基本上由采用上述方法由单体单元均苯四甲酸二酐(PMDA)和氧代二苯胺(ODA)形成的聚酰亚胺纳米纤维构成。

[0038] 在另一个实施例中, 本发明的聚酰亚胺纤维包含大于80重量%的一种或多种全芳族聚酰亚胺, 大于90重量%的一种或多种全芳族聚酰亚胺, 大于95重量%的一种或多种全芳族聚酰亚胺, 大于99重量%的一种或多种全芳族聚酰亚胺, 大于99.9重量%的一种或多种全芳族聚酰亚胺, 或100重量%的一种或多种全芳族聚酰亚胺。如本文所用, 术语“全芳族聚酰亚胺”具体指其中酰亚胺C–N在 1375cm^{-1} 处的红外吸光度与对位取代的C–H在 1500cm^{-1} 处的红外吸光度的比率大于0.51, 并且其中至少95%的聚合物主链上相邻苯环之间因共价键或醚键而键合的聚酰亚胺。至多25%, 优选至多20%, 最优选至多10%的连接键可受脂族碳、硫化物、砷、磷化物或磷官能团或它们的组合影响。组成聚合物主链的至多5%的芳环可具有脂族碳、硫化物、砷、磷化物或磷的环取代。优选地, 适用于本发明的全芳族聚酰亚胺不包含脂族碳、硫化物、砷、磷化物或磷。

[0039] 实例

[0040] 测试方法

[0041] 亚胺化度(DOI)的测定

[0042] 测量给定样本的红外光谱, 计算 1375cm^{-1} 处的酰亚胺C–N吸光度与 1500cm^{-1} 处的对位取代的C–H吸光度的比率。取该比率为亚胺化度(DOI)。已发现, 经受亚胺化条件一定时间的PMDA/ODA聚酰胺酸纳米纤维网表现出0.57的DOI, 所述时间足以超过被认为实现最大亚胺化必要的时间。相比之下, PMDA/ODA薄膜样本具有0.65的DOI。该差值可归因于样本因素,

如未存在于薄膜中的纳米纤维网内纳米纤维的取向。

[0043] 出于本发明的目的,完全亚胺化的纳米纤维网是其中1375/1500 cm^{-1} 峰值比(DOI)大于0.51的纳米纤维网。

[0044] 本文的聚酰亚胺纳米纤维网通过ATR-IR利用Nicolet Magna560FTIR (ThermoFisher Scientific)上的DuraSamplIR(ASI Applied Systems)附件分析。采集4000-600 cm^{-1} 的光谱并校正ATR效应(渗透深度对频率)。

[0045] 结晶度指数方法

[0046] 如本文所采用的参数“结晶度指数”是指由广角X射线衍射(WAXD)测定的相对结晶度参数。X射线衍射数据用配备有抛物面X射线反射镜和平行板准直器,使用铜辐射的PANalytical X'Pert MPD采集。通过将薄膜堆叠至大约0.7mm的总厚度,制备透射几何形状的样本。在具有0.1度步长的3至45度的 2θ 范围内采集数据。每个数据点的计数时间均为最少10秒钟,其中样本围绕透射轴以0.1转/秒的速率旋转。

[0047] 如此产生的WAXD扫描由三种因素组成:1)背景信号;2)来自有序但非晶态区域的散射;以及3)来自结晶区的散射。将多项式背景拟合成衍射数据的基线。选择背景函数为 2θ 衍射角变量的三阶多项式。扣除背景的数据随后用一系列的高斯峰最小平方拟合,所述高斯峰代表有序非晶态组分或结晶组分。通过众多相同组成但结晶度截然不同的样本经验的引导,判定出哪些峰代表结晶区域。如此选择的结晶峰下的积分与扣除背景的整个扫描曲线下的积分比率为结晶度指数。

[0048] 表2中所示的峰为PMDA-ODA聚酰亚胺所得。

[0049] 由于确定哪些峰足够尖锐而应被认为是结晶相的一部分略微武断,因此样本的绝对晶体含量仍未知。然而,以该方式测定的结晶度指数允许我们比较相同聚合物类型的两种聚合物的相对结晶度。

[0050] 表2

[0051] WAXD(2θ 角度)

[0052] 11.496

[0053] 15.059

[0054] 16.828

[0055] 22.309

[0056] 粘度测定

[0057] 溶液粘度利用Brookfield Engineering HADV-II+可编程的粘度计测定,其配备有RV/HA/HB-5或-6转子,并且利用NIST有机硅流体校准。将转子浸没在室温下的聚合物溶液中,直至液位达到转子上的凹痕。启动马达,其中转速设置为产生10-20%的标称扭矩。就40-70泊的溶液而言,已发现10-20rpm适用于RV/HA/HB-5转子,而20rpm适用于RV/HA/HB-6转子。

[0058] 纤维尺寸测定

[0059] 采用下列方法测定纤维直径。

[0060] 1.在包括20~60个可测量纤维的放大倍率下拍摄纳米纤维网表面的一个或多个SEM(扫描电镜)图像。

[0061] 2.在每个图像上均选择三个位置,所述位置通过视觉观察呈现为代表纳米纤维网

的平均外观。

[0062] 3.利用图像分析软件测量60至180根纤维的纤维直径并计算选择区域的平均值。

[0063] 聚合物制备

[0064] 聚(酰胺酸)溶液1(PAA-1)

[0065] 在100加仑搅拌的不锈钢反应器中将34.10kg的PMDA(DuPont Mitsubishi Gas Ltd.)与32.19kg的4,4-ODA(Wakayama Seika)和1.30kg的邻苯二甲酸酐(Aldrich Chemical)混合于234.33kg的DMF(DuPont)中。通过首先将ODA加入DMF中,随后加入PMDA并最后加入邻苯二甲酸酐使它们在室温下混合并反应同时搅拌30小时以生成聚酰胺酸。所得聚酰胺酸具有68泊的室温溶液粘度。

[0066] 采用类似的方法形成两种其它聚酰胺酸溶液:PAA-2和PAA3。表3总结了所用的反应物、其摩尔比、固体重量%、以及每种聚酰胺酸溶液的粘度。

[0067]

样本号	单体 (摩尔比)			聚酰胺酸溶液		
	PMDA	ODA	邻苯二甲酸酐	溶剂	聚合物重量%	粘度 (泊)
PAA-1	0.97	1.0	0.06	DMF	22.4	68
PAA-2	0.98	1.0	0.04	DMF	23.7	72
PAA-3	0.97	1.0	0.06	DMF	23.5	67

[0068] 纳米纤维网的制备

[0069] 设备

[0070] 引入电吹法以克服电纺细纤维中的生产能力问题。在电吹法中,湍动气流在纤维被纺制时引向纤维,从而形成被吹落至目标表面以及被静电吸引的聚合物纤维“云”。吹制与静电力的组合大大增加系统产率。电吹法详细描述于美国公布的专利申请20050067732中。

[0071] 通过上文由电吹法制备的聚酰胺酸溶液来制备纳米纤维网。图1描绘了合适的电吹设备的一个实施例。利用注射器(未示出)将聚合物溶液手工注入到250mL的Hoke圆筒100中。利用加压氮气源101将溶液输送至具有3个喷嘴的10cm宽喷丝头102中,每个所述喷嘴各自具有0.38mm的直径和3.8mm的长度,以1cm的间隔排列,中心位于喷丝头中。将加热的压缩空气108喂入喷丝头中并通过槽106排出。纤维103既被空气吹制又被直流电压电位吸引到金属板收集装置110上,所述金属板收集装置保持地面连接到电池供电的卷绕机113上。将一辊稀松布114安装在金属板收集装置的端部。在供选择的替代构造中,去除金属板收集装置110、电池供电的卷绕机113、和稀松布材料114,并且替换为连接地面的转鼓收集器(未示出)。加热加压的空气115也被吹入到包含整个纺丝设备的Plexiglas[®]外壳107中。排风机116用于维持机罩内的大气压并除去所有蒸发的溶剂。

[0072] 纳米纤维网的制备

[0073] 纳米纤维网#3(NW-1)

[0074] 将60cc的PAA-1手动加入到图1标示的设备中。喷嘴104距金属板收集装置110的距

离为35.6cm,并且喷嘴和束带之间施加的电势差为110kV。溶液出口压力为57psig,并且23℃温度下的工艺气体流量为15cfm。将辅助空气源115加热到55℃并以10立方英尺/分钟的流量吹送到纤维纺丝室107中。纳米纤维网结构收集于转鼓收集器上。

[0075] 纳米纤维网#2-6(NW2-5)

[0076] 利用制备NW-1中采用的设备和方法,将PAA-2-PAA-6用于纳米纤维网的制备中。制备NW-1至NW-6所用的具体条件总结于表18中。

[0077] 然后在室温下,在BF Perkins压延机上将纳米纤维网在硬钢辊和纱包辊之间以表4中所示压力(磅每线性英寸)压延。

[0078]

样本号	聚合物溶液	溶液温度, °C	溶液进料压力, psi	工艺气体温度, °C	工艺气体流量, cfm	辅助空气温度, °C	辅助空气流量, cfm	压延机压力, pli
NW-1	PAA-1	26	57	23	15	55	10	1245
NW-2	PAA-1	28	75	24	17	75	10	1245
NW-3	PAA-2	25	90	22	18	110	10	1245
NW-4	PAA-3	30	130	24	18	130	10	830
NW-5	PAA-3	30	130	24	18	130	10	830

[0079] 聚酰亚胺纳米纤维网制备

[0080] 然后使压延的聚酰胺酸纳米纤维网(NW-1至NW-5)通过GlenroRadplane®红外加热炉而将它们加热,所述红外加热炉具有加热板,所述加热板布置使相同的板被置于纳米纤维网上方和下方,其中发射器至发射器的距离为9英寸。图2示出红外加热炉200一部分的示意图。所述炉的外壳222包括四片加热板223,每片划分三个分隔的温度区。调节所述板223中彼此相对的区域,使得纳米纤维网221上方和下方的温度相同,从而在所述炉200中获得共6个温度区。所述炉200内的总加热长度为48英寸。所述炉200还具有任选的纳米纤维网221的支撑介质225,如图2中所示。纳米纤维网NW-1和NW-2在炉中由机织玻璃纤维织物225支撑,所述机织玻璃纤维织物作为稀松布或支撑材料与纳米纤维网一起行进。纳米纤维网NW-3、NW-4和NW-5是无支撑的。红外加热炉200还具有排气系统,以防止溶剂蒸气进入实验室。将室温空气通过炉200的入口和出口孔,并且经由强制通风系统224排出。每个温度区中发射器的温度和纳米纤维网通过炉200的总停留时间总结于表5中。纳米纤维网的温度未测定。

[0081]

亚胺化和退火条件								
实例	聚酰胺酸 纳米纤维 网	1 区温 度, °C	2 区温 度, °C	3 区温 度, °C	4 区温 度, °C	5 区温 度, °C	6 区温 度, °C	停留时 间, 秒
PI-NW-1	NW-1	400	500	550	606	650	650	6

[0082]

PI-NW-2	NW-2	400	400	450	500	550	550	16
PI-NW-3	NW-3	400	500	550	606	650	650	16
PI-NW-4	NW-4	400	500	550	606	650	650	35
PI-NW-5	NW-5	400	500	550	606	650	650	16

[0083] 加热后,从纳米纤维网上切割样本,并且根据上述测试方法分析亚胺化度和结晶度。由PI-NW1.1、1.2和3.1取多个样本,以确定亚胺化度和结晶度是否有任何变化。尤其关注使用玻璃纤维支撑网加工的那些实例在这些情况下,除了取多个样本以外,还对仪器内面向上或向下的样本实施分析。注释为“顶部”的那些是采用加工期间背离玻璃纤维载体的表面分析的样本,而注释为“底部”的那些是采用炉中接触载体的表面分析的那些。基重是以克每平方米为单位的纳米纤维网重量。通过查看扫描电镜图像并且利用图像分析软件评估100根纤维的直径,确定平均纤维直径。结果总结于如下所示的表6中:

[0084]

实例	亚胺化/退火 时间, 秒	样品	DOI, IR 峰值比率	结晶度 指数	基重, g/m ²	平均纤维直 径, nm
PI-NW-1	6	A 顶部	0.58	0.35	未测	665
		B 顶部	0.57	0.43		
		C 顶部	0.58	0.39		
		A 底部	0.59	0.43		
		B 底部	0.53	0.33		
		C 底部	0.59	0.40		
PI-NW-2	16	A 顶部	0.60	0.29	12.2	910
		B 顶部	0.60	0.31		
		C 顶部	0.61	0.32		
		A 底部	0.61	0.24		
		B 底部	0.59	0.28		
		C 底部	0.59	0.32		
PI-NW-3	16	A	0.59	0.31	10.3	876
PI-NW-4	35	A	0.59	0.44	12.8	1077
		B	0.59	0.29		
PI-NW-5	6	A	0.57	0.38	14.4	1077

[0085] 虽然纳米纤维网温度在上述快速加热方法期间无法直接测量,但是可合理预计,由于传送损失和不完全红外吸收,它低于红外线发射器温度。

[0086] 表6说明当亚胺化进行相同的6秒时间时,DOI为0.57的PI-NW-5(1077nm直径)可被亚胺化至与DOI在0.53-0.59范围内的PI-NW-1(660nm直径)相似的程度。此外,亚微米和微米尺寸的纤维可在非常短的时间约数秒内亚胺化。例如,PI-NW-5即使平均纤维直径为1077nm,仍在非常短的6秒时间内完全亚胺化,PI-NW-5具有少量纤维大至2-3微米以及小至100nm的纤维尺寸分布。

[0087] 采用较长加热时间的比较例AA和BB

[0088] 使用0.98摩尔PMDA、1摩尔ODA、和0.04摩尔邻苯二甲酸酐,形成PMDA、ODA和邻苯二甲酸酐在DMF中的聚酰胺酸溶液。利用图1中的设备,根据下表21中所示的条件,将具有22重量%固体的聚酰胺酸溶液纺制到纳米纤维网中:

[0089]

样本号	溶液温度, °C	溶液进料压力, psi	工艺气体温度, °C	工艺气体流量, cfm	辅助空气温度, °C	辅助空气流量, cfm	压延机压力, pli
NW-AA	24	90	25	17	102	14	1250
NW-BB	23	50	25	17	80	14	1500

[0090] 将纳米纤维网NW-AA和NW-BB切成手工薄板并且压延。将手工薄板在设定至一定温度的对流炉中放置一段时间,所述温度和时间列于表7中。当所述炉加热达到设定温度时,样本从在各个温度之间的对流炉中取出。然后如上所述测定亚胺化度。

[0091]

样本	热亚胺化方法	DOI, 峰值比率
NW-AA-a	200°C下2分钟; 350°C下4分钟	0.55
NW-AA-b	200°C下2分钟; 350°C下4分钟; 400°C下2分钟	0.57
NW-AA-c	200°C下2分钟; 350°C下2分钟; 450°C下2分钟	0.57
NW-AA-d	200°C下2分钟; 500°C下2分钟; 450°C下2分钟;	0.57

[0092]

NW-BB-a	阶升至 175°C, 保持 30 分钟; 阶升至 475°C, 保持 30 分钟 (总时间: 79 分钟)	0.56
NW-BB-b	475°C下30分钟	0.62
NW-BB-c	阶升至 175°C, 保持 30 分钟; 阶升至 350°C, 保持 30 分钟	0.55
NW-BB-d	350°C下30分钟	0.55

[0093] 这些比较例说明,亚胺化度在长加热时间下有一些不同,对于不同加热方案也是如此。实例NW-BB-a和NW-BB-b的比较说明,即使将两个样本在475°C下保持30分钟,测得在保温前阶升至该温度的样本NW-BB-a具有比样本NW-BB-b更低的亚胺化度,所述样本NW-BB-b直接放置于475°C下的对流炉中,而无温度阶升。利用这些结果我们可以说明,就实施目的而言,其中1375/1500cm⁻¹处峰值比率高于0.51(为0.57的90%)的聚酰亚胺纳米纤维网的任

何红外分析可被视为是完全亚胺化的。

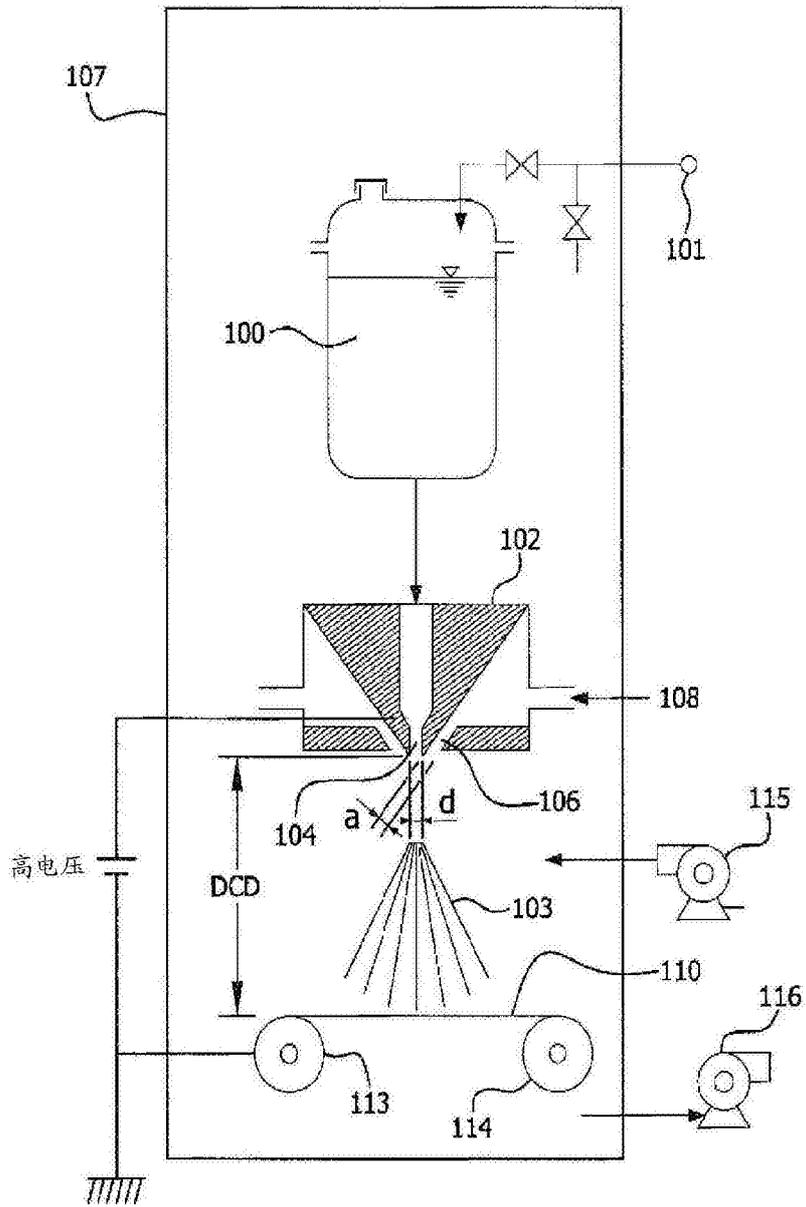


图1

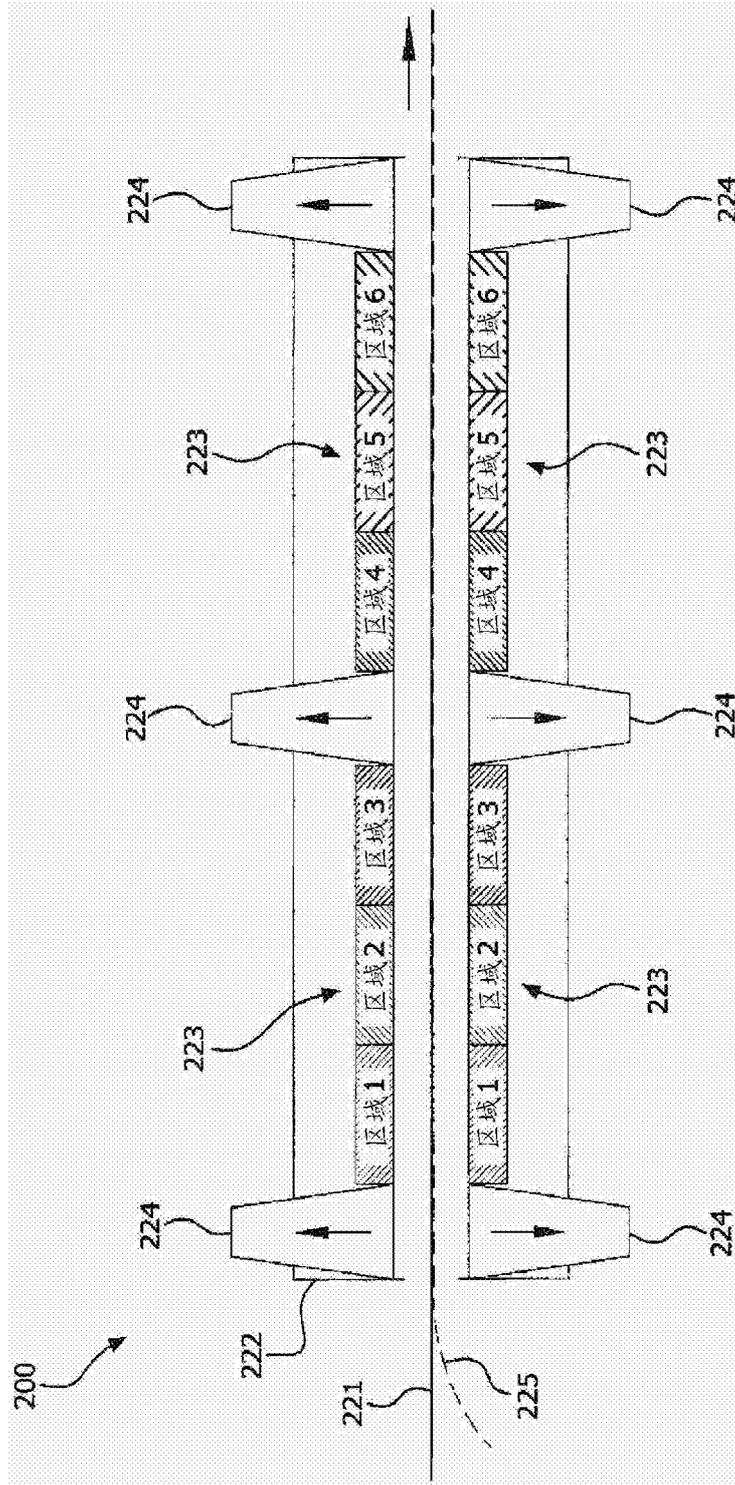


图2