

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 2 月 16 日 (16.02.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/015705 A1

(51) 国际专利分类号:
D04H 1/728 (2012.01) **D04H 1/4374** (2012.01)
D04H 1/4318 (2012.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/122787

(22) 国际申请日: 2021 年 10 月 9 日 (09.10.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110915385.4 2021年8月10日 (10.08.2021) CN

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路
199号, Jiangsu 215000 (CN)。

(72) 发明人: 程丝(CHENG, Si); 中国江苏省苏州市工
业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 于

嘉诚(YU, Jiacheng); 中国江苏省苏州市工业园
区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理
事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江
苏省苏州市吴中区石湖西路188号吴
中万达广场A座苏州大学国家科技园
2303, Jiangsu 215000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** POLYIMIDE COMPOSITE NANOFIBER MEMBRANE HAVING SANDWICH STRUCTURE AND PREPARATION
METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种三明治结构聚酰亚胺复合纳米纤维膜及其制备方法

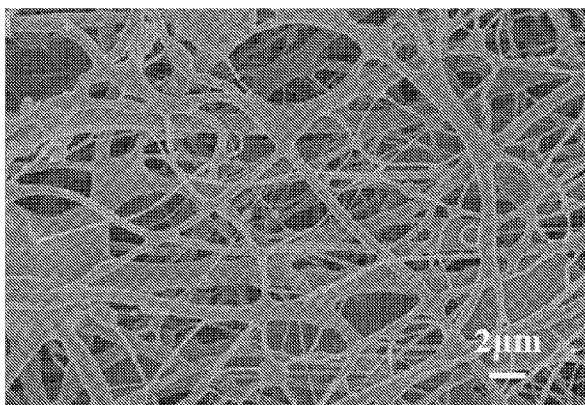


图 2

(57) **Abstract:** A polyimide composite nanofiber membrane having a sandwich structure and a preparation method therefor, which belong to the field of polymer dielectric materials. The polyimide composite nanofiber membrane having a sandwich structure of the present invention comprises a three layer structure, which, in order, is a polyimide nanofiber membrane layer, a polyvinylidene fluoride-polytetrafluoroethylene nanofiber membrane layer, and a polyimide nanofiber membrane layer. By means of adjustment of a material structure while simultaneously introducing a fluoropolymer and a porous structure, the dielectric constant and the dielectric dissipation factor of the polyimide nanofiber membrane are thereby greatly lowered.

(57) 摘要: 一种三明治结构聚酰亚胺复合纳米纤维膜及其制备方法, 属于聚合物介电材料领域。本发明所得三明治结构的聚酰亚胺复合纳米纤维膜, 包含三层结构, 依次为聚酰亚胺纳米纤维膜层/聚偏氟乙烯-聚四氟乙烯纳米纤维膜层/聚酰亚胺纳米纤维膜层。本发明通过对材料结构的调整, 同时引入含氟聚合物和多孔结构, 从而使聚酰亚胺纳米纤维膜的介电常数和介电损耗大幅度降低。



WO 2023/015705 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种三明治结构聚酰亚胺复合纳米纤维膜及其制备方法

技术领域

本发明属于聚合物介电材料技术领域，尤其涉及一种三明治结构聚酰亚胺复合纳米纤维膜及其制备方法。

背景技术

随着 5G 通信技术的发展，对材料提出了更高要求。研究表明，与传统移动通信模式相比，5G 信号传送的高频和高速化会使信号传输的损耗变得更严重。要想满足 5G 要求，需要材料具有更低的介电常数 (Dk) 和介电损耗 (Df)。普通纯聚酰亚胺薄膜在 4G 通讯领域得到广泛应用，但其介电常数 (3.4) 和介电损耗 (0.02) 比较大，难以适应 5G 高频、高速信号传输需求。要想满足 5G 应用要求，需对聚酰亚胺进行改性处理，从而获得低介电的改性聚酰亚胺 (MPI)。目前，市场上商品化的 MPI 其介电常数通常在 2.8-3.2,介电损耗多在 0.0025-0.006 之间。

目前，改性聚酰亚胺基材 MPI 的结构设计的主要方法包括两种：(1) 聚酰亚胺的多层次结构设计：引入低极化能力的取代基团，如三氟甲基、脂环结构、硅氧烷结构单元等，以降低分子中偶极子的极化能力；(2) 聚酰亚胺的微观形貌改性：引入微纳孔结构，增加孔隙率。由于氟原子及含氟取代基的摩尔极化度 P 值较小，因此在材料中引入高含量的氟元素能使 PI 的介电常数明显下降。目前的低介电含氟聚酰亚胺 (FPI) 主要是基于商业化含氟二酐如 4,4'-(六氟异丙烯)双邻苯二甲酸酐 (6FDA) 或含氟二胺、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]六氟丙烷 (BDAF) 单体的 PI 材料。但含氟单体价格昂贵，合成困难，且大量的低表面能的含氟基团会导致聚酰亚胺膜表面与后续应用中铜箔的粘接性能下降，不利于后续使用。所以 FPI 的制备过程，需

要控制含氟单体的加入量。而向 PI 薄膜内部引入微孔来降低介电常数通常会导致薄膜的机械强度下降和吸水率的增加。

专利 CN200610131651.X 利用静电纺丝法制备了多种单一组分的具有大孔隙率的低介电常数高分子纤维膜，所得膜的介电常数在 1.53-2.23 之间，
5 但在实际研究中发现，因为单一的聚酰亚胺纤维膜介电常数降低有限，吸水率依旧偏高，而且膜的强度偏低。另外，该专利并没有涉及介电损耗，而高频下材料的介电损耗 会变得更严重。因此为适应高频下应用，低的介电损耗比低介电常数更为重要。专利 CN202011023007.7 制备了上下两层为含笼型聚倍半硅氧烷的蜂巢状多孔结构和中间层为聚酰亚胺平膜的三明治型结构，
10 实现降低聚酰亚胺薄膜介电常数的同时，保持了薄膜的力学性能。但其介电常数下降有限，同时由于微孔结构的引入，吸水率依旧很大。

发明内容

为解决上述技术问题，本发明提供了一种三明治结构聚酰亚胺复合纳米纤维膜及其制备方法。

15 一种三明治结构聚酰亚胺复合纳米复合纤维膜，所述复合纳米纤维膜包括两层聚酰亚胺纳米纤维膜和设置在两层聚酰亚胺纳米纤维膜中间的聚偏氟乙烯-聚四氟乙烯纳米纤维膜。

在本发明的一个实施例中，所述纳米复合纤维膜的介电常数为 1.11-2.36；介电损耗在 0.001-0.005；吸水率在 0.5%-1%。

20 在本发明的一个实施例中，包括以下步骤，

步骤 1：采用静电纺丝技术，先将聚酰亚胺酸溶液进行电纺得到聚酰亚胺酸电纺膜，而后将聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液直接电纺在上述所得到的聚酰亚胺酸电纺膜上，得到上层为聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯电纺膜、下层为聚酰亚胺酸电纺膜的复合电纺膜，再将聚酰亚胺酸溶液直接电纺在上述
25 复合电纺膜的聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯电纺膜另一侧，得到三明治结构复合膜；

步骤 2: 将步骤 1 中所述三明治结构复合膜加热进行热亚胺化, 得到所述复合纳米纤维膜。

在本发明的一个实施例中, 步骤 1 中, 所述聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液通过以下方法制备得到:

5 将 N-N 二甲基甲酰胺或/和 N-N 二甲基乙酰胺与丙酮进行混合得到混合有机溶剂;

将聚四氟乙烯粉末与聚偏氟乙烯粉末加入到混合有机溶剂中, 在室温下搅拌 2-4 小时, 得到所述聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液。其中聚四氟乙烯粉末的尺寸在 20 nm-5 μ m。

10 在本发明的一个实施例中, 所述聚四氟乙烯微粉末与聚偏氟乙烯粉末质量比为 0.5:1-1:1。

在本发明的一个实施例中, 所述 N-N 二甲基甲酰胺或/和 N-N 二甲基乙酰胺与丙酮的质量比为 0.5:1-2:1。

15 在本发明的一个实施例中, 步骤 1 中, 所述聚酰亚胺酸溶液的配制方法为将聚酰亚胺酸与 N-N 二甲基乙酰胺溶液的质量比为 0.5:1~1.5:1 混合, 在 80 $^{\circ}$ C 下加热搅拌 30 min, 直至完全混合均匀。

在本发明的一个实施例中, 步骤 1 中, 所述聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液的质量浓度为 6%-12%。

20 在本发明的一个实施例中, 步骤 1 中, 所述聚酰亚胺酸溶液、聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液与聚酰亚胺酸溶液的体积比为 1:0.5:1~1:2:1。

在本发明的一个实施例中, 步骤 1 中, 所述电纺参数为电压为 9-15 KV, 喷丝头与接收基板的距离为 8-12 cm, 供料速度 0.5-2 mL/h。

在本发明的一个实施例中, 步骤 2 中, 所述热亚胺化的条件为: 30-60 min 内升温到 350-380 $^{\circ}$ C, 在 350-380 $^{\circ}$ C 下保温 15-30 min, 冷却至室温 25 $^{\circ}$ C。

25 本发明的上述技术方案相比现有技术具有以下优点:

本发明的优势在于静电纺丝技术引入了无规交错的PI和PVDF/PTFE纳米纤维，在引入含氟聚合物和微纳孔洞结构的同时具有纳米纤维的骨架结构，能充分保证纳米纤维薄膜的力学性能和低的吸湿性。三明治结构可以将含氟基团控制在薄膜内部，在降低介电常数的同时维持了薄膜外表面的粘
5 性能。此外，氟基团的引入还能提高薄膜的疏水性能，改善薄膜因吸湿造成介电性能发生劣化的情况。

本发明所述三明治结构超低介电常数膜的制备方法由电纺制备三明治结构薄膜及加热亚胺化处理两个关键步骤制得，所制备的样品具有优良的介电性能和物理机械性能，改善了常规静电纺丝聚酰亚胺薄膜力学性能，降低
10 了介电常数、介电损耗和过高的吸水率。

本发明的特殊的三明治结构超低介电常数膜，具有致密多孔结构，中间疏水含氟层的引入可避免了单一聚酰亚胺电纺膜介电常数较高和吸水率偏大的缺点。按照本发明的制备工艺，可以得到具有三明治结构的超低介电常数膜，且制备工艺易于实现。本发明的超低介电膜由于低的介电常数和优良的耐
15 热、疏水等性能使其能够作为高性能绝缘材料应用于5G领域。

本发明直接利用分段静电纺丝技术，制备三层薄膜，在各层之间形成了纤维可形成互穿网络，各层之间粘结牢固。

附图说明

为了使本发明的内容更容易被清楚的理解，下面根据本发明的具体实施
20 例并结合附图，对本发明作进一步详细的说明，其中

图1是本发明实施例1相应的产品的实物图。

图2是本发明实施例1相应的电纺层的扫描电镜照片。

图3是本发明实施例1相应的电纺膜的介电常数和介电损耗谱图。

图4是本发明对照例1相应的电纺膜的介电常数和介电损耗谱图。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明，以使本领域的技术

人员可以更好地理解本发明并能予以实施,但所举实施例不作为对本发明的限定。

实施例 1

1)将 20 g 聚酰亚胺酸溶于 20 g DMAC 溶液,在 80 °C 下加热搅拌 30 min,直至完全混合均匀,获得聚酰亚胺酸纺丝液。分别取 0.6 g 聚四氟乙烯微纳粉、0.6 g 聚偏氟乙烯微粉、4.4 g DMF、4.4 g 丙酮,先将 DMF 与丙酮混合均匀,然后依次加入聚四氟乙烯微纳粉和聚偏氟乙烯微粉,在室温下搅拌 3 h,充分混合均匀,制得聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯纺丝液。

2)利用静电纺丝装置,先纺 4 mL 聚酰亚胺酸溶液,制成电纺膜,再将 4 mL 聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液直接电纺在聚酰亚胺电纺膜膜上,最后再将 4 mL 聚酰亚胺酸溶液纺成电纺膜,获得三明治结构复合膜。其中聚酰亚胺酸电纺液静电纺丝过程中所采用的纺丝参数为:电压为 15 KV,喷丝头与接收基板的距离为 10 cm,供料速度 1 mL/h。聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合电纺液静电纺丝过程中所采用的纺丝参数为:电压为 12 KV,喷丝头与接收基板的距离为 12 cm,供料速度 1 mL/h。

3)将三明治结构薄膜整理平整,放入烘箱中进行热亚胺化。设置烘箱运行程序,首先在 30 min 内将烘箱温度升至 350 °C 进行初步亚胺化,然后在 350 °C 下保温 15 min,使聚酰亚胺酸进一步转变为聚酰亚胺,最后冷却至室温获得聚酰亚胺/聚偏氟乙烯-聚四氟乙烯/聚酰亚胺三明治薄膜。

介电性能测试:采用 Novocontrol CONCEPT 80 型号的宽频介电阻抗谱仪对所得膜进行介电常数和介电损耗的测试。室温 25 °C,频率范围控制在 10-10⁷ Hz。

实施例 2

1)将 20 g 聚酰亚胺酸溶于 20 g DMAC 溶液,在 80 °C 下加热搅拌 30 min,直至完全混合均匀,获得聚酰亚胺酸纺丝液。分别取 0.6 g 聚四氟乙烯微纳粉、0.6 g 聚偏氟乙烯微粉、4.4 g DMF、4.4 g 丙酮,先将 DMF 与丙酮混合均匀,然后依次加入聚四氟乙烯微纳粉和聚偏氟乙烯微粉,在室温下搅拌 3

h, 充分混合均匀, 制得聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯纺丝液。

2)利用静电纺丝装置, 先纺 4 mL 聚酰亚胺酸溶液, 制成电纺膜, 再将 2 mL 聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液直接电纺在聚酰亚胺电纺膜膜上, 最后再将 4 mL 聚酰亚胺酸溶液纺成电纺膜, 获得三明治结构复合膜。其中聚
5 酰亚胺酸电纺液静电纺丝过程中所采用的纺丝参数为: 电压为 15 KV, 喷丝头与接收基板的距离为 10 cm, 供料速度 1 mL/h。聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合电纺液静电纺丝过程中所采用的纺丝参数为: 电压为 12 KV, 喷丝头与接收基板的距离为 12 cm, 供料速度 1 mL/h。

3)将三明治结构薄膜整理平整, 放入烘箱中进行热亚胺化。设置烘箱运
10 行程序, 首先在 30 min 内将烘箱温度升至 350 °C 进行初步亚胺化, 然后在 350 °C 下保温 15 min, 使聚酰亚胺酸进一步转变为聚酰亚胺, 最后冷却至室温获得聚酰亚胺/聚偏氟乙烯-聚四氟乙烯/聚酰亚胺三明治薄膜。

介电性能测试: 采用 Novocontrol CONCEPT 80 型号的宽频介电阻抗谱
15 仪对所得膜进行介电常数和介电损耗的测试。室温 25 °C, 频率范围控制在 10-10⁷ Hz。

实施例 3

1)将 20 g 聚酰亚胺酸溶于 20 g DMAC 溶液, 在 80 °C 下加热搅拌 30 min, 直至完全混合均匀, 获得聚酰亚胺酸纺丝液。分别取 0.6 g 聚四氟乙烯微纳
20 粉、0.6 g 聚偏氟乙烯微粉、4.4 g DMF、4.4 g 丙酮, 先将 DMF 与丙酮混合均匀, 然后依次加入聚四氟乙烯微纳粉和聚偏氟乙烯微粉, 在室温下搅拌 3 h, 充分混合均匀, 制得聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯纺丝液。

2)利用静电纺丝装置, 先纺 4 mL 聚酰亚胺酸溶液, 制成电纺膜, 再将 8 mL 聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液直接电纺在聚酰亚胺电纺膜膜上, 最后再将 4 mL 聚酰亚胺酸溶液纺成电纺膜, 获得三明治结构复合膜。其中聚
25 酰亚胺酸电纺液静电纺丝过程中所采用的纺丝参数为: 电压为 15 KV, 喷丝头与接收基板的距离为 10 cm, 供料速度 1 mL/h。聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合电纺液静电纺丝过程中所采用的纺丝参数为: 电压为 12 KV, 喷丝头与

接收基板的距离为 12 cm，供料速度 1 mL/h。

3)将三明治结构薄膜整理平整，放入烘箱中进行热亚胺化。设置烘箱运行程序，首先在 30 min 内将烘箱温度升至 350 °C 进行初步亚胺化，然后在 350 °C 下保温 15 min，使聚酰亚胺酸进一步转变为聚酰亚胺，最后冷却至室温获得聚酰亚胺/聚偏氟乙烯-聚四氟乙烯/聚酰亚胺三明治薄膜。

介电性能测试：采用 Novocontrol CONCEPT 80 型号的宽频介电阻抗谱仪对所得膜进行介电常数和介电损耗的测试。室温 25 °C，频率范围控制在 10-10⁷ Hz。

实施例 4

1)将 20 g 聚酰亚胺酸溶于 20 g DMAC 溶液，在 80 °C 下加热搅拌 30 min，直至完全混合均匀，获得聚酰亚胺酸纺丝液。分别取 0.3 g 聚四氟乙烯微纳粉、0.6 g 聚偏氟乙烯微粉、4.4 g DMF、4.4 g 丙酮，先将 DMF 与丙酮混合均匀，然后依次加入聚四氟乙烯微纳粉和聚偏氟乙烯微粉，在室温下搅拌 3 h，充分混合均匀，制得聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯纺丝液。

2)利用静电纺丝装置，先纺 4 mL 聚酰亚胺酸溶液，制成电纺膜，再将 8 mL 聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液直接电纺在聚酰亚胺电纺膜膜上，最后再将 4 mL 聚酰亚胺酸溶液纺成电纺膜，获得三明治结构复合膜。其中聚酰亚胺酸电纺液静电纺丝过程中所采用的纺丝参数为：电压为 15 KV，喷丝头与接收基板的距离为 10 cm，供料速度 1 mL/h。聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合电纺液静电纺丝过程中所采用的纺丝参数为：电压为 12 KV，喷丝头与接收基板的距离为 12 cm，供料速度 1 mL/h。

3)将三明治结构薄膜整理平整，放入烘箱中进行热亚胺化。设置烘箱运行程序，首先在 30 min 内将烘箱温度升至 350 °C 进行初步亚胺化，然后在 350 °C 下保温 15 min，使聚酰亚胺酸进一步转变为聚酰亚胺，最后冷却至室温获得聚酰亚胺/聚偏氟乙烯-聚四氟乙烯/聚酰亚胺三明治薄膜。

介电性能测试：采用 Novocontrol CONCEPT 80 型号的宽频介电阻抗谱仪对所得膜进行介电常数和介电损耗的测试。室温 25 °C，频率范围控制在

10-10⁷ Hz。

对比例 1

1) 将 20 g 聚酰亚胺酸溶于 20 g DMAC 溶液，在 80 °C 下加热搅拌 30 min，直至完全混合均匀，获得聚酰亚胺酸纺丝液。

5 2)利用静电纺丝装置，纺制 10 mL 聚酰亚胺酸溶液，制成电纺膜。聚酰亚胺酸电纺液静电纺丝过程中所采用的纺丝参数为：电压为 15 KV，喷丝头与接收基板的距离为 10 cm，供料速度 1 mL/h。

3)将聚酰亚胺酸薄膜整理平整，放入烘箱中进行热亚胺化。设置烘箱运行程序，首先在 30 min 内将烘箱温度升至 350 °C 进行初步亚胺化，然后在 10 350°C 下保温 15 min，使聚酰亚胺酸进一步转变为聚酰亚胺，最后冷却至室温获得纯聚酰亚胺纳米纤维膜。

介电性能测试：采用 Novocontrol CONCEPT 80 型号的宽频介电阻抗谱仪对所得膜进行介电常数和介电损耗的测试。室温 25 °C，频率范围控制在 10-10⁷ Hz。

15 上述实施例和对比例在 1 MHz 频率下的介电常数和介电损耗值汇总于表 1，经过对比发现，纯聚酰亚胺纳米纤维膜的介电常数和介电损耗与本发明相比均偏高，证明引入聚偏氟乙烯-聚四氟乙烯纳米纤维层确实具有降低介电常数和介电损耗的效果。

表 1 实施例和对比例的介电常数和介电损耗值对比 (@1 MHz)

样品	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1
介电常数	1.38	2.36	1.11	1.54	2.45
介电损耗	0.0038	0.0175	0.0041	0.0033	0.045

20 显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而

由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种三明治结构聚酰亚胺复合纳米纤维膜，其特征在于，所述复合纳米纤维膜包括两层聚酰亚胺纳米纤维膜和设置在两层聚酰亚胺纳米纤维膜中间的聚偏氟乙烯-聚四氟乙烯纳米纤维膜。

5 2. 根据权利要求 1 所述的三明治结构聚酰亚胺复合纳米纤维膜，其特征在于，所述纳米复合纤维膜的介电常数为 1.11-2.36；介电损耗在 0.001-0.005；吸水率在 0.5%-1%。

3. 一种三明治结构聚酰亚胺复合纳米纤维膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤，

10 步骤 1：采用静电纺丝技术，先将聚酰亚胺酸溶液进行电纺得到聚酰亚胺酸电纺膜，而后将聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液电纺在上述所得聚酰亚胺酸电纺膜上，得到复合电纺膜，再将聚酰亚胺酸溶液电纺在所述复合电纺膜的聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯电纺膜另一侧，得到三明治结构复合膜；

15 步骤 2：将步骤 1 中所述三明治结构复合膜加热进行热亚胺化，得到所述复合纳米纤维膜。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1 中，所述聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液通过以下方法制备得到：

将 N-N 二甲基甲酰胺或/和 N-N 二甲基乙酰胺与丙酮进行混合得到混合有机溶剂；

20 将聚四氟乙烯粉末与聚偏氟乙烯粉末加入到混合有机溶剂中，在室温下搅拌 2-4 小时，得到所述聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述聚四氟乙烯粉末与聚偏氟乙烯粉末质量比为 0.5:1-1:1。

6. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述 N-N 二甲基甲酰

胺或/和 N-N 二甲基乙酰胺与丙酮的质量比为 0.5:1-2:1。

7. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1 中，所述聚酰亚胺酸溶液的配制方法为将聚酰亚胺酸与 N-N 二甲基乙酰胺溶液的质量比为 0.5:1~1.5:1 混合，加热搅拌直至完全混合均匀。

5 8. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1 中，所述聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液的质量浓度为 6%-12%。

9. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1 中，所述聚酰亚胺酸溶液、聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯混合溶液与聚酰亚胺酸溶液的体积比为 1:0.5:1~1:2:1。

10 10. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，步骤 2 中，所述热亚胺化的条件为：30-60 min 内升温到 350-380 °C，在 350-380 °C 下保温 15-30 min，冷却至室温 25 °C。

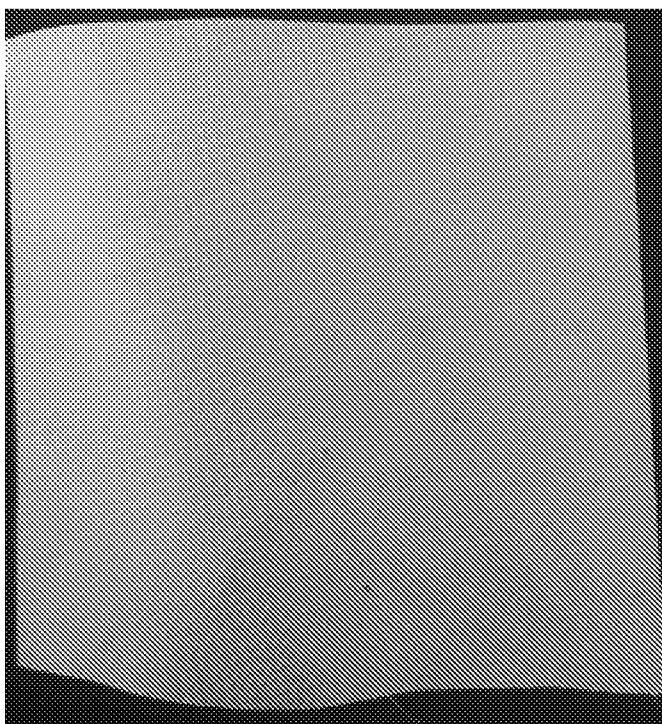


图 1

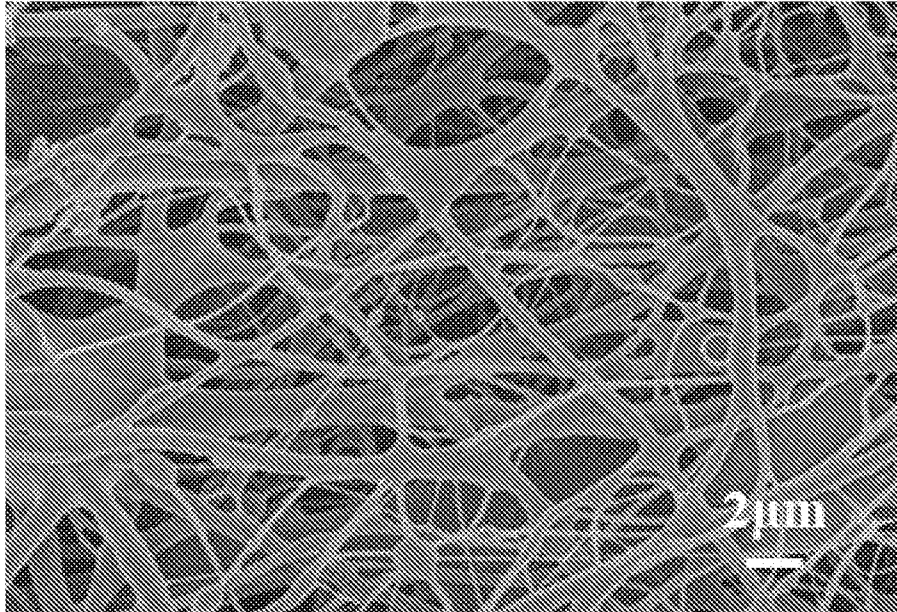


图 2

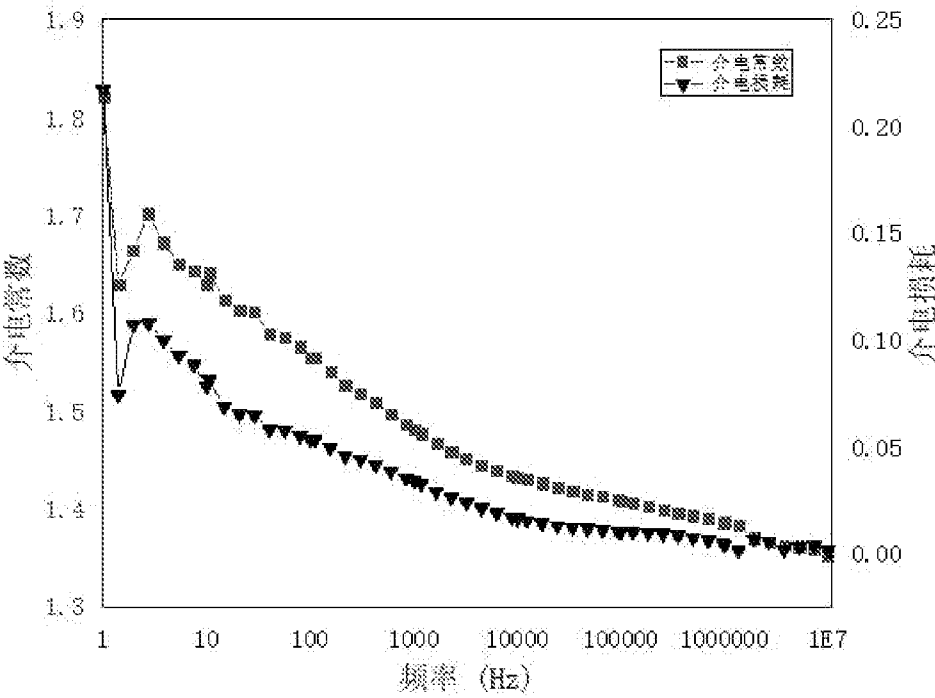


图 3

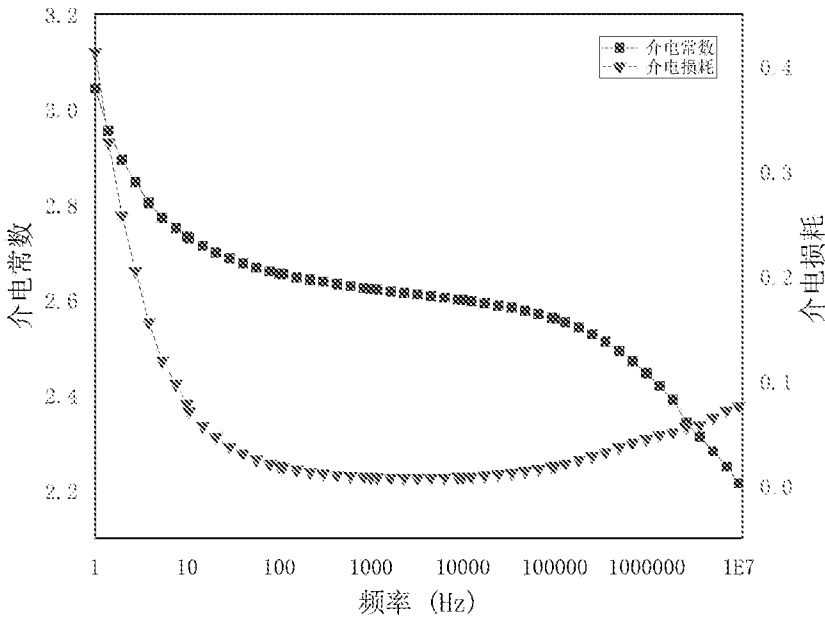


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/122787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D04H 1/728(2012.01)i; D04H 1/4318(2012.01)i; D04H 1/4374(2012.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D04H; B82Y; H01B; H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI: 聚酰亚胺, 聚四氟乙烯, 聚偏氟乙烯, 含氟聚合物, 纳米, 纤维膜, 聚酰亚胺, 亚胺化, 复合, 三明治, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 丙酮, 静电纺丝, 电纺, 膜, DMF, DMAC, PVDF, PTFE, PAA, PI, acetone, nanofiber +, sandwich+, composite, film+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WU, Dezhi et al. "Electrospun Nanofibers for Sandwiched Polyimide/Poly (vinylidene fluoride)/Polyimide Separators with the Thermal Shutdown Function" <i>ELECTROCHIMICA ACTA</i> , Vol. 176, 10 September 2015 (2015-09-10), ISSN: 0013-4686, pp. 728-729	1-10
Y	DONG, Zheqin et al. "Superhydrophobic PVDF-PTFE electrospun nanofibrous membranes for desalination by vacuum membrane distillation" <i>DESALINATION</i> , Vol. 347, 15 August 2014 (2014-08-15), ISSN: 0011-9164, pp. 175-177	1-10
A	CN 107834006 A (CHONGQING CHNANO TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 March 2018 (2018-03-23) entire document	1-10
A	US 2012251853 A1 (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 04 October 2012 (2012-10-04) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2022

Date of mailing of the international search report

07 May 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/122787

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102189724 A (TORAY FIBER RESEARCH INSTITUTION (CHINA) CO., LTD.) 21 September 2011 (2011-09-21) entire document	1-10
A	CN 104911814 A (HARBIN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 September 2015 (2015-09-16) entire document	1-10
A	CN 102230257 A (QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 02 November 2011 (2011-11-02) entire document	1-10
A	CN 109412456 A (DONGHUA UNIVERSITY) 01 March 2019 (2019-03-01) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/122787

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107834006	A	23 March 2018	None			
US	2012251853	A1	04 October 2012	JP	2012209235	A	25 October 2012
				KR	20120109258	A	08 October 2012
				US	8968909	B2	03 March 2015
CN	102189724	A	21 September 2011	CN	102189724	B	26 November 2014
CN	104911814	A	16 September 2015	None			
CN	102230257	A	02 November 2011	CN	102230257	B	03 July 2013
CN	109412456	A	01 March 2019	CN	109412456	B	18 October 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/122787

A. 主题的分类

D04H 1/728(2012.01)i; D04H 1/4318(2012.01)i; D04H 1/4374(2012.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

D04H; B82Y; H01B; H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI: 聚酰亚胺, 聚四氟乙烯, 聚偏氟乙烯, 含氟聚合物, 纳米, 纤维膜, 聚酰亚胺, 亚胺化, 复合, 三明治, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 丙酮, 静电纺丝, 电纺, 膜, DMF, DMAC, PVDF, PTFE, PAA, PI, acetone, nanofiber+, sandwich+, composite, film+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	WU, Dezhi等. "Electrospun Nanofibers for Sandwiched Polyimide/Poly (vinylidene fluoride)/Polyimide Separators with the Thermal Shutdown Function" ELECTROCHIMICA ACTA, 第176卷, 2015年9月10日 (2015 - 09 - 10), ISSN: 0013-4686, 第728-729页	1-10
Y	DONG, Zheqin 等. "Superhydrophobic PVDF-PTFE electrospun nanofibrous membranes for desalination by vacuum membrane distillation" DESALINATION, 第347卷, 2014年8月15日 (2014 - 08 - 15), ISSN: 0011-9164, 第175-177页	1-10
A	CN 107834006 A (重庆中纳科技有限公司) 2018年3月23日 (2018 - 03 - 23) 全文	1-10
A	US 2012251853 A1 (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 2012年10月4日 (2012 - 10 - 04) 全文	1-10
A	CN 102189724 A (东丽纤维研究所中国有限公司) 2011年9月21日 (2011 - 09 - 21) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年4月25日

国际检索报告邮寄日期

2022年5月7日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

张艺

电话号码 86-10-53961168

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104911814 A (哈尔滨理工大学) 2015年9月16日 (2015 - 09 - 16) 全文	1-10
A	CN 102230257 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2011年11月2日 (2011 - 11 - 02) 全文	1-10
A	CN 109412456 A (东华大学) 2019年3月1日 (2019 - 03 - 01) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/122787

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107834006	A	2018年3月23日	无	
US	2012251853	A1	2012年10月4日	JP	2012209235 A 2012年10月25日
				KR	20120109258 A 2012年10月8日
				US	8968909 B2 2015年3月3日
CN	102189724	A	2011年9月21日	CN	102189724 B 2014年11月26日
CN	104911814	A	2015年9月16日	无	
CN	102230257	A	2011年11月2日	CN	102230257 B 2013年7月3日
CN	109412456	A	2019年3月1日	CN	109412456 B 2019年10月18日