

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051637.8

[51] Int. Cl.
B32B 15/08 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C23C 18/20 (2006.01)
C23C 18/42 (2006.01)

[43] 公开日 2009年7月8日

[11] 公开号 CN 101474904A

[22] 申请日 2008.12.22

[21] 申请号 200810051637.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王喜 李玉邯 金日哲 高连勋

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

磺化聚酰亚胺金属复合材料制备方法

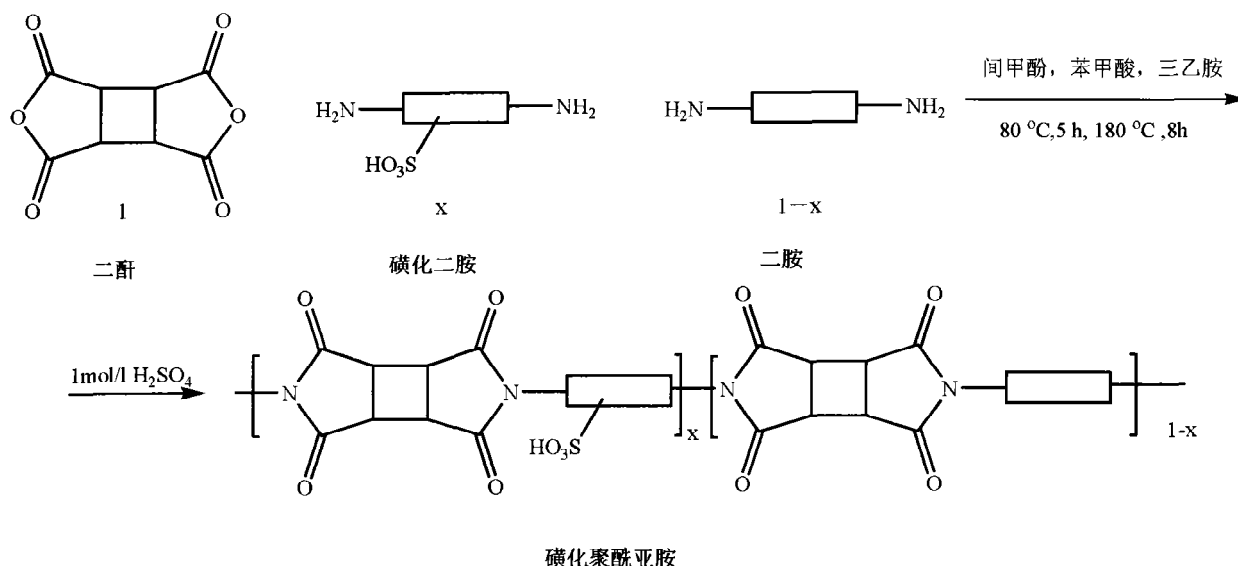
[57] 摘要

本发明提供了磺化聚酰亚胺金属复合材料制备方法，本发明提供了磺化聚酰亚胺金属复合材料制备方法将二酐、磺化二胺、二胺、苯甲酸和三乙胺加入到氮气保护的酚类溶剂中反应，将其溶解然后铺膜，干燥后再浸入到乙醇中洗涤，除去溶剂，将其放入硫酸中浸泡去除掉叔胺，取出放入去离子水中反复浸泡，除去薄膜中过量的硫酸得棕黄色的磺化聚酰亚胺基体材料。所得到的基体材料进行表面处理，用 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ 浸渍，用 NaBH_4 还原，化学沉积两次后，再用硝酸银溶液浸渍，接着用 NaBH_4 还原后化学沉积，用 LiCl 溶液离子交换，制得目标材料。该材料的表面电阻为 $1 - 1.483 \Omega / \text{cm}^2$ ，在 3V 外加电压下能够实现电形变，形变角度高达 90° 以上。

1. 一种离子聚合物金属复合材料制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

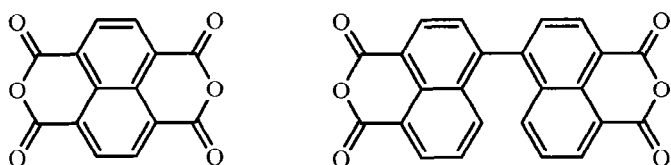
1) 磺化聚酰亚胺基体材料的制备

化学反应路线如下：



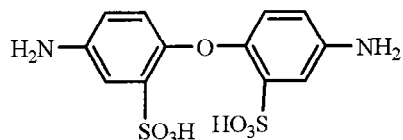
式中，X 的范围是 0.2-0.8；

所述的二酐是以下结构式的二酐任意一种：

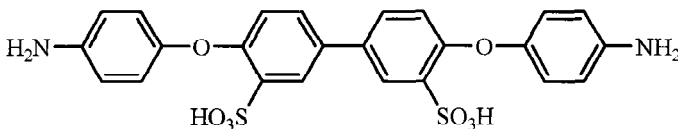


1, 4, 5, 8-四羧萘二酐 4, 4'-联萘-1, 1', 8, 8'-四羧二酐；

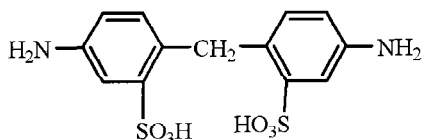
所述的磺化二胺为以下结构式的磺化二胺任意一种：



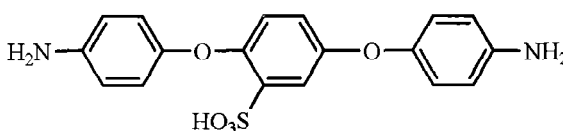
4, 4'-二氨基二苯醚-2, 2'-二磺酸



4, 4'-二氨基-1'', 3''-二苯氧基联苯-3'', 3'''-二磺酸

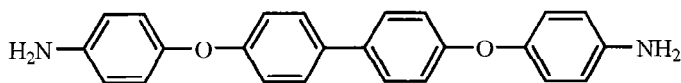


4, 4'-二氨基二苯甲烷-2, 2'-二磺酸

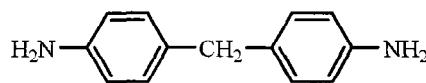


4, 4'-二氨基-1'', 4''-二苯氧基苯-2''-磺酸

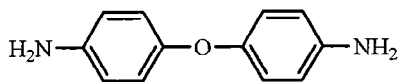
所述的二胺为以下结构式的二胺的任意一种：



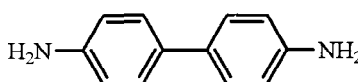
4, 4'-二氨基-1'', 3''-二苯氧基联苯



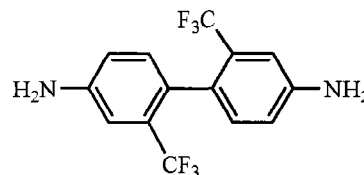
4, 4'-二氨基二苯甲烷



4, 4'-二氨基二苯醚



4, 4'-二氨基联苯



4, 4'-二氨基-2, 2'-双三氟甲基联苯

制备步骤如下：将二酐、磺化二胺、二胺、苯甲酸和三乙胺加入到氮气保护的间甲酚中，升温到 80 °C 搅拌反应 5h，再升到 180°C 反应 8h，反应冷却后沉入丙酮中，洗涤后干燥，得到磺化聚酰亚胺物料；将得到的磺化聚酰亚胺物料重新溶解于 N,N-二甲基乙酰胺中铺膜，在 60°C 干燥 1-2 天，接着在乙醇中洗涤，除去溶剂，放入 1mol/l 的硫酸当中 10 天进行离子交换，去除掉三乙胺，取出放入去离子水中浸泡 3 天，除掉膜中过量的硫酸，得到宗黄色聚酰亚胺基体材料；所述的二酐、磺化二胺、二胺、苯甲酸和三乙胺的摩尔比为 1:x:1-x:1.3:1.1x:2.2x, 其中, x 为 0.2-0.8;

2) 化学沉积法制备磺化聚酰亚胺金属复合材料

将磺化聚酰亚胺基体材料两侧用砂纸打磨后在水中超声清洗，进行预处理；在室温下，将预处理过的该基体材料放入 2 mg/ml 的四氯二胺合铂溶液中浸泡 12h，用去离子水清洗之后，将其放入水中，加入 5wt%NaBH₄ 溶液中室温下还原 2h，完成一次镀铂过程；再重复镀铂过程一次；在室温下，所得到的材料浸入硝酸银溶液中放置 12h 后用水清洗，接着放到水中并加入 5 wt% NaBH₄ 溶液，在室温下还原 30 分钟，用去离子水清洗，完成镀银过程；重复镀银一次；得到磺化聚酰亚胺金属复合材料，得到磺化聚酰亚胺金属复合材料。

磺化聚酰亚胺金属复合材料制备方法

技术领域

本发明属于磺化聚酰亚胺金属复合材料制备方法。

背景技术

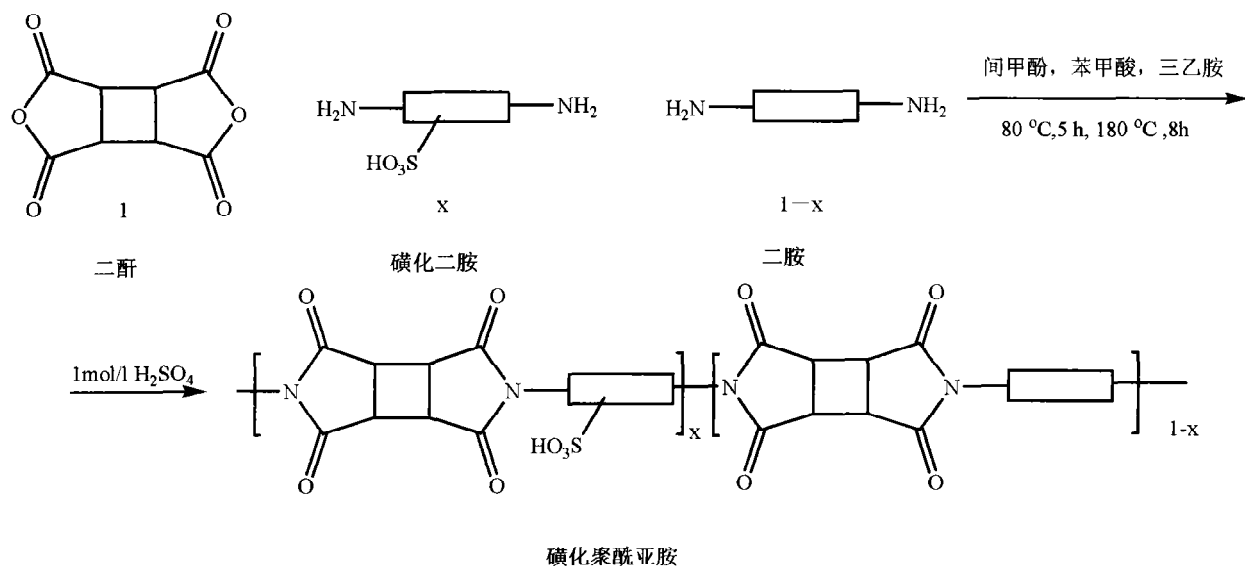
离子聚合物金属复合材料(Ionic polymer metal composite, IPMC), 是一类典型的电活性聚合物, 其具有特殊的电性能和机械性能。它在较低的电压激励下, 可产生较大的位移形变。与传统机器运动部件相比, 这类材料具有低密度、有弹性、容忍破坏、较大的应变等与生物肌肉相似的特性。因此, 利用IPMC的这些特点可制作出具有高度的可操纵性、无噪音、动作灵活、可类似模仿人体手臂动作的仿真肌肉。此外, IPMC材料与某些人体环境相容性好, 适用于人体软组织, 能用来制作某些生物医学材料, 其还可应用于致动器、传感器等方面。目前, IPMC用的高分子基体膜材料几乎均为Nafion、Flemion、Aciplex等系列的全氟碳链离子聚合物, 而非氟离子聚合物用于制造IPMC的报道几乎没有。由于现有IPMC的全氟碳链离子聚合物价格昂贵, 而且以它们为基体的IPMC膜材料表现出驱动力偏低, 直流刺激产生永久形变等缺点, 这直接限制了IPMC膜材料的发展, 因此迫切需要寻找廉价的、高性能的可替代的基体材料。(M. Shahinpoor, *Electrochimica Acta* 2003,48,2343; M. Shahinpoor, and K.-J. Kim, *Smart Mater. Struct.* 2004, 13, 1362-1388)

发明内容

本发明的目的是提供磺化聚酰亚胺金属复合材料制备方法。其内容包括磺化聚酰亚胺基体材料的制备及其表面电镀两个部分。

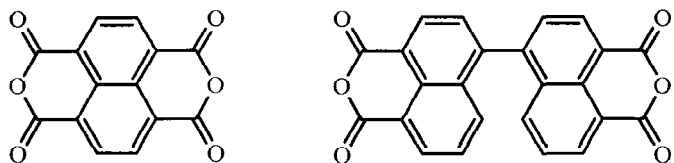
1. 磺化聚酰亚胺基体材料的制备

化学反应路线如下:



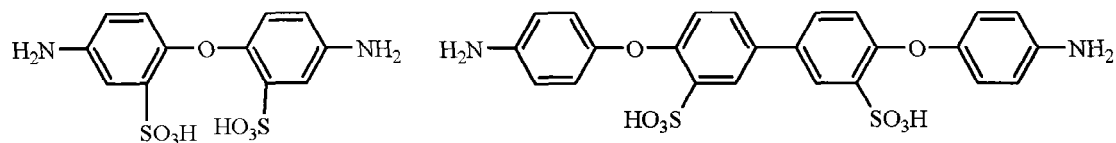
式中, X 的范围是 0.2-0.8;

所述的二酐是以下结构式的二酐任意一种:

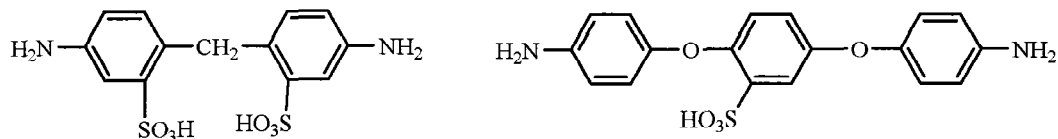


1, 4, 5, 8-四酸酐二酐 4, 4'-联萘-1, 1', 8, 8'-四酸二酐 ;

所述的磺化二胺为以下结构式的磺化二胺任意一种:

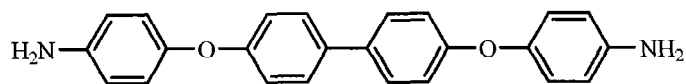


4, 4'-二氨基二苯醚-2, 2'-二磺酸 4, 4'-二氨基-1'', 3''-二苯氧基联苯-3'', 3'''-二磺酸

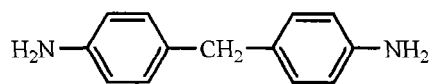


4, 4'-二氨基二苯甲烷-2, 2'-二磺酸 4, 4'-二氨基-1'', 4''-二苯氧基苯-2''-磺酸 ;

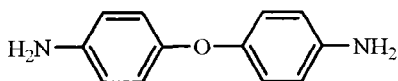
所述的二胺为以下结构式的二胺的任意一种:



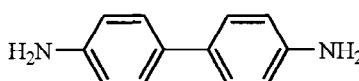
4, 4'-二氨基-1'', 3''-二苯氧基联苯



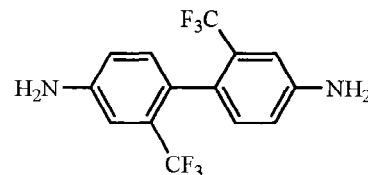
4, 4'-二氨基二苯甲烷



4, 4'-二氨基二苯醚



4, 4'-二氨基联苯



4, 4'-二氨基-2, 2'-双三氟甲基联苯

;

制备步骤如下：将二酐、磺化二胺、二胺、苯甲酸和三乙胺加入到氮气保护的间甲酚中，升温到 80 °C 搅拌反应 5h，再升到 180°C 反应 8h，反应冷却后沉入丙酮中，洗涤后干燥，得到磺化聚酰亚胺物料；将得到的磺化聚酰亚胺物料重新溶解于 N,N-二甲基乙酰胺中铺膜，在 60°C 干燥 1-2 天，接着在乙醇中洗涤，除去溶剂，放入 1mol/l 的硫酸当中 10 天进行离子交换，去除掉三乙胺，取出放入去离子水中浸泡 3 天，去除膜中过量的硫酸，得到宗黄色聚酰亚胺基体材料；所述的二酐、磺化二胺、二胺、苯甲酸和三乙胺的摩尔比为 1:x:1-x:1.3:1.1x:2.2x, 其中, x 为 0.2-0.8;

得到宗黄色聚酰亚胺基体材料的厚度为 100-200 μm;

2. 化学沉积法制备磺化聚酰亚胺金属复合材料

将磺化聚酰亚胺基体材料两侧用砂纸打磨后在水中超声清洗，进行预处理；在室温下，将预处理过的该基体材料放入 2 mg/ml 的四氯二胺合铂溶液中浸泡 12h，用去离子水清洗之后，将其放入水中，加入 5wt%NaBH₄ 溶液中室温下还原 2h，完成一次镀铂过程；再重复镀铂过程一次；在室温下，所得到的材料浸入硝酸银溶液中放置 12h 后用水清洗，接着放到水中并加入 5 wt% NaBH₄ 溶液，在室温下还原 30 分钟，用去离子水清洗，完成镀银过程；重复镀银一次；得到磺化聚酰亚胺金属复合材料，得到磺化聚酰亚胺金属复合材

料。

所得到的磺化聚酰亚胺金属复合材料的电镀层的厚度为 10—20 μm ，其表面电阻为 1—1.483 Ω/cm^2 。

将磺化聚酰亚胺金属复合材料剪切成 0.5cm \times 2cm 的条带，并浸入到 1.5N 的氯化锂中进行离子交换，在室温下放置 3 天，得到磺化聚酰亚胺基柔性制动器。在 3V 外加电压下能够实现电形变，形变角度可高达 90°。

有益效果：本发明提供了磺化聚酰亚胺金属复合材料制备方法将二酐、磺化二胺、二胺、苯甲酸和三乙胺加入到氮气保护的酚类溶剂中反应，将其溶解然后铺膜，干燥后再浸入到乙醇中洗涤，除去溶剂，将其放入硫酸中浸泡去除掉叔胺，取出放入去离子水中反复浸泡，除去薄膜中过量的硫酸得棕黄色的磺化聚酰亚胺基体材料。所得到的基体材料进行表面处理后，用 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 浸渍，用 NaBH_4 还原，化学沉积两次后，再用硝酸银溶液浸渍，接着用 NaBH_4 还原后化学沉积，用 LiCl 溶液离子交换，制得目标材料。该材料的表面电阻为 1—1.483 Ω/cm^2 ，在 3V 外加电压下能够实现电形变，形变角度高达 90° 以上。

具体实施方式

实施例 1

将 1, 4, 5, 8—四酸萘二酐 0.01mol(2.682g)、4, 4'—二氨基二苯醚—2, 2'—二磺酸 0.005mol(1.802g)、4, 4'—二氨基二苯醚 0.005mol(1.000g)、苯甲酸 0.013mol(1.587g)、三乙胺 0.011mol(1.113g)、加入到氮气保护的 20ml 间甲酚中，升温到 80 °C 搅拌反应 5h，再升到 180°C 反应 8h，反应冷却后沉入 100ml 丙酮中，充分洗涤后干燥，得到磺化聚酰亚胺物料。将其重新溶解于

40 mlN, N-二甲基乙酰胺中铺膜, 在 60°C 干燥 2 天, 接着用 200ml 乙醇中充分洗涤, 除去溶剂, 将其放入 500ml 的硫酸 (1mol/l) 当中 10 天进行离子交换, 去除掉三乙胺, 取出放入 500ml 去离子水中浸泡 3 天, 除掉膜中过量的硫酸即可得到磺化度为 50% 的宗黄色聚酰亚胺基体材料。其厚度为 150 μm 。

将磺化聚酰亚胺基体材料两侧用砂纸打磨后在水中超声清洗 30 分钟, 进行预处理。在室温下, 将预处理过的基体材料放入 500ml 的四氯二胺合铂 (2 mg/ml) 溶液中浸泡 12h。用 200ml 去离子水清洗两次之后, 将其放入 500ml 水中, 加入 30ml (NaBH₄5wt%) 溶液中室温下还原 2h, 完成镀铂过程。重复镀铂过程一次。在室温下, 所得到的材料浸入 500ml 硝酸银溶液 (5wt%) 中放置, 12h 后用 200ml 水清洗, 接着放到水中并加入 30ml (NaBH₄5wt%) 溶液, 在室温下还原 30 分钟, 用去离子水清洗。重复镀银一次, 完成整个电镀过程, 得到最终的 IPMC。所得到的 IPMC 材料电镀层的厚度为 15 μm , 其表面电阻为 1.283 Ω/cm^2 。

将 IPMC 材料剪切成 0.5cm \times 2cm 的条带。取五片浸入到 20ml 的氯化锂 (1.5N) 中进行离子交换, 室温下放置 3 天, 得到磺化聚酰亚胺基柔性制动器。在 3V 外加电压下能够实现电形变, 形变角度可高达 95°。

实施例 2。

将 1, 4, 5, 8-四酸萘二酐 0.01mol(2.682g)、4, 4'-二氨基二苯醚-2, 2'-二磺酸 0.006mol(2.162g)、4, 4'-二氨基二苯醚 0.004mol(0.801g)、苯甲酸 0.013mol(1.587g)、三乙胺 0.013mol(1.315g)、加入到氮气保护的 20ml 间甲酚中, 升温到 80 °C 搅拌反应 5h, 再升到 180°C 反应 8h, 反应冷却后沉入 100ml 丙酮中, 充分洗涤后干燥, 得到磺化聚酰亚胺物料。将其重新溶解于

40 mlN, N-二甲基乙酰胺中铺膜, 在 60°C 干燥 2 天, 接着用 200ml 乙醇中充分洗涤, 除去溶剂, 将其放入 500ml 的硫酸 (1mol/l) 当中 10 天进行离子交换, 去除掉三乙胺, 取出放入 500ml 去离子水中浸泡 3 天, 除掉膜中过量的硫酸即可得到磺化度为 60% 的宗黄色聚酰亚胺基体材料。其厚度为 120 μm 。

将磺化聚酰亚胺基体材料两侧用砂纸打磨后在水中超声清洗 30 分钟, 进行预处理。在室温下, 将预处理过的基体材料放入 500ml 的四氯二胺合铂 (2 mg/ml) 溶液中浸泡 12h。用 200ml 去离子水清洗两次之后, 将其放入 500ml 水中, 加入 30ml (NaBH₄5wt%) 溶液中室温下还原 2h, 完成镀铂过程。重复镀铂过程一次。在室温下, 所得到的材料浸入 500ml 硝酸银溶液 (5wt%) 中放置, 12h 后用 200ml 水清洗, 接着放到水中并加入 30ml (NaBH₄5wt%) 溶液, 在室温下还原 30 分钟, 用去离子水清洗。重复镀银一次, 完成整个电镀过程, 得到最终的 IPMC。所得到的 IPMC 材料电镀层的厚度为 17 μm , 其表面电阻为 1.043 Ω/cm^2 。

将 IPMC 材料剪切成 0.5cm \times 2cm 的条带。取五片浸入到 20ml 的氯化锂 (1.5N) 中进行离子交换, 室温下放置 3 天, 得到磺化聚酰亚胺基柔性制动器。在 3V 外加电压下能够实现电形变, 形变角度可高达 100°。

实施例 3

将 1, 4, 5, 8-四酸萘二酐 0.01mol(2.682g)、4, 4'-二氨基二苯醚-2, 2'-二磺酸 0.007mol(2.522g)、4, 4'-二氨基二苯醚 0.003mol(0.601g)、苯甲酸 0.013mol(1.587g)、三乙胺 0.015mol(1.518g)、加入到氮气保护的 20ml 间甲酚中, 升温到 80 °C 搅拌反应 5h, 再升到 180°C 反应 8h, 反应冷却后沉入 100ml 丙酮中, 充分洗涤后干燥, 得到磺化聚酰亚胺物料。将其重新溶解于

40 mlN, N-二甲基乙酰胺中铺膜, 在 60°C 干燥 2 天, 接着用 200ml 乙醇中充分洗涤, 除去溶剂, 将其放入 500ml 的硫酸 (1mol/l) 当中 10 天进行离子交换, 去除掉三乙胺, 取出放入 500ml 去离子水中浸泡 3 天, 除掉膜中过量的硫酸即可得到磺化度为 70% 的宗黄色聚酰亚胺基体材料。其厚度为 130 μm 。

将磺化聚酰亚胺基体材料两侧用砂纸打磨后在水中超声清洗 30 分钟, 进行预处理。在室温下, 将预处理过的基体材料放入 500ml 的四氯二胺合铂 (2 mg/ml) 溶液中浸泡 12h。用 200ml 去离子水清洗两次之后, 将其放入 500ml 水中, 加入 30ml (NaBH₄5wt%) 溶液中室温下还原 2h, 完成镀铂过程。重复镀铂过程一次。在室温下, 所得到的材料浸入 500ml 硝酸银溶液 (5wt%) 中放置, 12h 后用 200ml 水清洗, 接着放到水中并加入 30ml (NaBH₄5wt%) 溶液, 在室温下还原 30 分钟, 用去离子水清洗。重复镀银一次, 完成整个电镀过程, 得到最终的 IPMC。所得到的 IPMC 材料电镀层的厚度为 18 μm , 其表面电阻为 1.483 Ω/cm^2 。

将 IPMC 材料剪切成 0.5cm \times 2cm 的条带。取五片浸入到 20ml 的氯化锂 (1.5N) 中进行离子交换, 室温下放置 3 天, 得到磺化聚酰亚胺基柔性制动器。在 3V 外加电压下能够实现电形变, 形变角度可高达 103°。