

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20250074

网络首发日期: 2025-10-27; 网络首发地址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20251027.1507.013>

近场静电纺丝聚酰亚胺纤维膜的制备及其疏水性研究

刘佳惠^{1,2}, 田鑫^{1,2}, 程金雪^{1,2}, 郭敏杰^{1,2}

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 生物基纤维材料全国重点实验室, 天津 300457)

摘要: 为了解决聚酰亚胺(PI)加工难、疏水性差的问题,以氟化聚酰亚胺(FPI)为成形聚合物,利用新型定点沉积技术即近场静电纺丝(NFES)技术制备了具有微米级表面粗糙结构的 FPI 纤维膜(FPI FMs),通过协同调控分子结构及微观结构,显著提升其疏水性能。利用扫描电子显微镜(SEM)、接触角测量仪对 FPI FMs 进行表征测试,并将其与商业 Kapton 薄膜、FPI 流延膜进行表面浸润性对比。结果表明,NFES 技术可实现膜孔几何结构的可控构建,成功制备了正方形、菱形、三角形孔结构的纤维膜,且纤维膜孔径可通过程序设置进行精准调控。其中,膜孔几何形貌为正方形、膜孔尺寸为 0.4 mm 的 FPI FMs 具有最佳疏水性,表面水接触角可达 121.4°。此外,FPI FMs 在表面疏水性及其疏水稳定性方面均显著优于 Kapton 薄膜和 FPI 流延膜,展现出其在构建功能性疏水表面方面的应用潜力。

关键词: 氟化聚酰亚胺; 近场静电纺丝; 疏水性

中图分类号: TQ340.64

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2026)02-0067-07

Preparation of Polyimide Fiber Membranes by Near-Field Electrospinning and Their Hydrophobic Properties

LIU Jiahui^{1,2}, TIAN Xin^{1,2}, CHENG Jinxue^{1,2}, GUO Minjie^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. State Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, Tianjin 300457, China)

Abstract: To address the challenges associated with the poor processability and low hydrophobicity of polyimide (PI), this study employs fluorinated polyimide (FPI) as the matrix polymer and utilizes a novel site-specific deposition technique—near-field electrospinning (NFES)—to fabricate FPI fiber membranes (FPI FMs) with microscale surface roughness. By synergistically regulating both molecular structure and microstructural morphology, the hydrophobic properties of the FPI FMs were significantly enhanced. The prepared membranes were systematically characterized using scanning electron microscopy (SEM) and contact angle measurements, and their surface wettability was compared with that of commercial Kapton films and FPI casting films. The results demonstrate that NFES technology enables precise control over membrane pore geometries and allows for the fabrication of fibrous membranes featuring square, rhombic, and triangular pore structures. Moreover, the pore size can be accurately tuned through programmable parameters. Among the various structures, FPI FMs with square-shaped pores and a pore size of 0.4 mm exhibited the highest hydrophobicity, achieving a water contact angle of up to 121.4°. Furthermore, the surface hydrophobicity and long-term stability of these FPI FMs were markedly superior to those of both Kapton films and FPI casting films, highlighting their potential for applications in functional hydrophobic surface engineering.

Key words: fluoropolyimide; near-field electrospinning; hydrophobicity

引文格式:

刘佳惠, 田鑫, 程金雪, 等. 近场静电纺丝聚酰亚胺纤维膜的制备及其疏水性研究[J]. 天津科技大学学报, 2026,

收稿日期: 2025-04-15; 修回日期: 2025-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(52173044)

作者简介: 刘佳惠(2000—), 女, 辽宁朝阳人, 硕士研究生; 通信作者: 郭敏杰, 教授, guomj@tust.edu.cn

41(2):67-73.

LIU J H, TIAN X, CHENG J X, et al. Preparation of polyimide fiber membranes by near-field electrospinning and their hydrophobic properties[J]. Journal of Tianjin university of science and technology, 2026, 41(2):67-73.

在众多构建表面微纳粗糙结构的方法中,静电纺丝技术因其设置简单、使用方便、与各种材料兼容、成本低和产量高等优点得到广泛应用。但是,传统静电纺丝方式制备的无规无纺布纤维(其射流运动混乱)无法满足当今精密结构制造所需的精度和沉积准确性^[1]。为了解决这一问题,近场静电纺丝(near-field electrospinning, NFES)技术应运而生。NFES技术是在传统静电纺丝基础上提出的一种可精准控制纤维沉积位点,且更低压、更安全、更绿色的方法^[2]。通过降低纺丝距离和纺丝电压,NFES技术可控制纺丝射流处于初始稳定运动状态,实现对纺丝射流的精确控制和固化后纤维的精准沉积;同时,通过AutoCAD程序控制二维运动平台上收集装置的运动路径,NFES技术可实现单根纤维在二维平面内的定点沉积或按预定轨迹沉积,最终获得理想的3D结构^[3]。这极大地扩展了NFES技术的应用领域^[4],这些领域包括半导体器件^[5]、组织工程^[6]、微纳加工^[7]以及纳米发电机^[8]等。

聚酰亚胺(polyimide, PI)具有较高的热稳定性^[9]、良好的介电性能^[10]和优异的耐化学性能^[11],因此被广泛应用于微电子领域^[12]。PI分子结构中含有较多的极性基团(如羧基、酰亚胺基团等),使其易从环境中吸收水分^[13],水分子电离产生的静电屏蔽效应会降低其在电子器件中的介电性能,这在一定程度上限制了PI在微电子领域的应用。因此,提高PI的疏水性对其在复杂工作环境中的应用具有重要意义。

自然界最早被关注的超疏水现象是“荷叶效应”。荷叶的超疏水性源于其表面独特的微/纳米结构和低表面能物质^[14]。微/纳米结构的构建方法主要有化学刻蚀法^[15]、静电纺丝法^[16]、溶胶-凝胶法^[17]、模板法^[18]以及在材料表面复合纳米粒子^[19]等。表面粗糙结构可有效阻碍水分子渗透。此外,在分子主链中引入柔性基团^[20]、含氟基团^[21]、含硅基团^[22]等可从分子层面降低材料吸湿率,有利于提升材料疏水性能。

基于多重仿生策略,研究者们利用不同方法开发出了各种超疏水表面^[23]。Liu等^[24]将一种具有微山阵列的甲基硅烷纸应用于应力传感,微山结构和疏水基团赋予材料优异的疏水性和防潮性,从而抑制水电离引起的静电屏蔽效应。Dong等^[25]通过炭黑纳米粒子/碳纳米管(CB/CNT)可拉伸导电网络和超疏水性全氟

辛基三乙氧基硅烷改性的TiO₂纳米粒子(PFOTES-TiO₂, NPs)的协同组合,制备了一种具有强大自清洁能力的织物生物电极。Yao等^[19]采用静电纺丝方法结合气相二氧化硅和1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷(PFTS)表面改性技术在纤维表面建立稳定的纳米级粗糙度,制备了用于重油分离的超疏水PI纳米纤维膜。

本工作利用化学亚胺化法制备了一种可溶的氟化聚酰亚胺(FPI),在保证其良好加工性的同时,降低PI的表面能。通过NFES技术构建微米级粗糙结构,制备了具有微米级结构的规整膜孔FPI纤维膜(FPI FMs),从而有效地提高了PI的疏水性。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;2,2'-双(三氟甲氧基)-4,4'-二氨基联苯(TFMOB),分析纯,实验室自制;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、吡啶,分析纯,天津希恩斯生化科技有限公司;乙酸酐,分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂;无水甲醇、无水乙醇,分析纯,山东博城化学有限公司;实验所用蒸馏水,实验室自制。

SU3800型扫描电子显微镜(SEM),日本株式会社日立制作所;JC2000DM型接触角测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司;JDX02型近场静电纺丝机,长沙纳仪仪器科技有限公司;JA503型电子天平,上海豪晟科学仪器有限公司;98-2型磁力搅拌器,河南楷胜仪器设备有限公司;OES-40型电动搅拌器,河南省谷德铭远仪器仪表有限公司;HOC-ZH30AF型真空干燥箱,上海恒黔电子科技有限公司;101-1AB型电热恒温鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 氟化PI(FPI)的制备

将TFMOB与6FDA分别在45℃和65℃真空干燥6h,以去除水分。称取TFMOB(0.352g,1.0mmol)置于三口烧瓶中,加入3mLDMF,持续搅拌至完全溶解。随后将6FDA(0.453g,1.02mmol)分

3次加入,每次间隔20 min。在冰水浴及氮气氛围下持续反应3 h,得到聚酰胺酸(PAA)溶液。

向PAA溶液中依次加入乙酸酐(0.612 mL)和吡啶(0.474 mL),在75~80℃油浴下搅拌反应4 h,反应结束后用5 mL DMF稀释体系,再缓慢滴加到剧烈搅拌的甲醇中诱导相分离,得到固体产物,最后用甲醇洗涤3次以去除残留试剂,抽滤后在80℃鼓风干燥箱中干燥6 h,得到白色絮状FPI原料。

1.2.2 FPI FMs的制备

取0.334 g FPI粉末,加入2 mL DMF,室温下磁力搅拌2 h,制备得到质量分数为15%的FPI纺丝液。将纺丝液注入5 mL螺口注射器(配有内径0.21 mm的不锈钢平口针头)中,静置30 min以去除体系中的气泡。将内部无残留气泡的注射器固定到三维可移动平台上,依据程序化控制,进行纤维的可控制备。纤维沉积路径与纤维膜的孔隙结构借助AutoCAD软件进行建模和设计。NFES的工艺参数见表1,FPI FMs制备流程如图1所示。

表1 NFES的工艺参数

Tab. 1 Process parameters of NFES

参数	数值
温度/℃	25 ± 5
湿度/%	45 ± 5
纺丝电压/kV	2.6
纺丝距离/mm	3.0
进给速度/(mL/h)	0.3

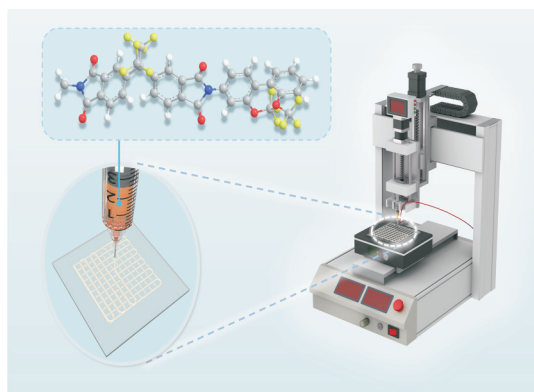


图1 FPI FMs的制备流程

Fig. 1 Preparation process of FPI FMs

1.2.3 样品形貌及结构表征

通过扫描电子显微镜对样品进行形貌观察。将制备好的样品进行干燥处理后,裁剪成长宽均为3~5 mm的方形,用导电胶粘贴到样品台上进行喷金处理,以增加样品的导电性。采用Nano Measure软件对所得纤维膜的电镜图像进行纤维直径测量,利用

Origin软件对至少50组测量数据进行统计分析,并绘制纤维直径分布直方图。

利用接触角测量仪表征膜表面对水的浸润行为。将干燥后的膜样品平整地固定在载玻片表面,将体积为2 μL的水滴滴在样品表面,待水滴稳定后,采用五点拟合法测量样品表面的水接触角。

2 结果与讨论

2.1 样品颜色分析

Kapton薄膜、FPI流延膜及FPI FMs的实物图像与SEM图像如图2所示。从图2(b)可以清晰观察到,FPI流延膜呈现出无色且高度透明的外观。这与FPI分子链中引入了含氟基团有关,氟原子较强的电负性削弱了分子链的规整度,提升了分子链间的自由体积,从而阻碍了电子给体(TFMOB)与电子受体(6FDA)间电荷转移络合物的产生,最终降低了FPI流延膜在可见光波段的吸收,赋予FPI流延膜优异的光学透明性。

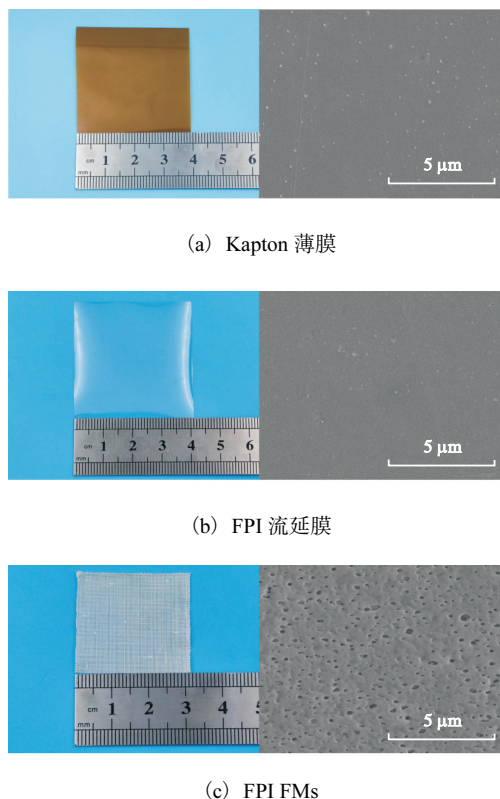


图2 不同样品的实物图像与SEM图像

Fig. 2 Photographs and SEM images of different samples

由图2(c)可知,与Kapton薄膜和FPI流延膜相比,FPI FM呈现出白色外观,这是由于FPI FM由

多层纤维及其形成的多孔结构构成。当光线照射到 FPI FMs 表面时,光线在纤维之间及孔隙处发生多次散射和反射,光线传播路径不断改变并向各个不同方向扩展,从而增强了光的漫反射效应。

2.2 膜孔几何结构分析

采用 NFES 技术,结合计算机辅助设计(CAD)实现对纺丝路径的精确规划,从而有效调控纤维膜孔几何结构。通过设定不同的路径参数,成功构建了具

有正方形、菱形和三角形规则孔结构的 FPI FMs。不同膜孔形状纤维膜的 SEM 图像及纤维直径分布如图 3 所示。由图 3 可知,NFES 技术能够实现各类孔结构的精准构建,各图案均具有清晰的几何边界和相对均匀的纤维直径分布。其中,正方形膜孔结构展现出最优的排列规整性,而菱形与三角形结构则存在一定程度的纤维排列偏移。

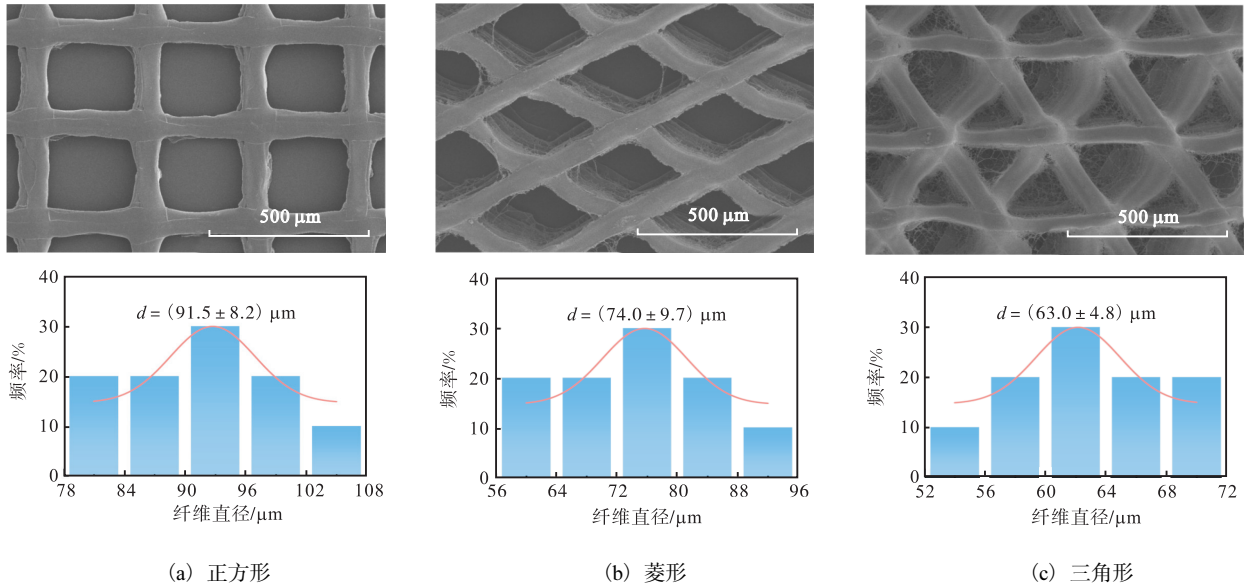


图 3 不同膜孔形状纤维膜的 SEM 图像及纤维直径分布

Fig. 3 SEM images of fibrous membranes with different pore shapes and corresponding fiber diameter distributions

不同膜孔形状纤维膜的纺丝路径图如图 4 所示。正方形膜孔的纤维成形路径短,成形过程中纤维内部的残留溶剂难以充分挥发,随后沉积的纤维层又将其覆盖,最终导致单位面积内的溶剂残留量增多。残留溶剂使纤维在固化成形过程中产生的收缩应力较小,从而有利于保持正方形膜孔结构的初期稳定

性。相比而言,三角形膜孔与菱形膜孔成形路径较长,当底层纤维完成沉积并返回初始沉积位点时,先前沉积区域中的溶剂已基本挥发,单位面积内溶剂残留量较低。溶剂挥发会导致纤维体积收缩,在 NFES 的多层沉积过程中容易产生层间错位问题,从而影响整体纤维排列精度。

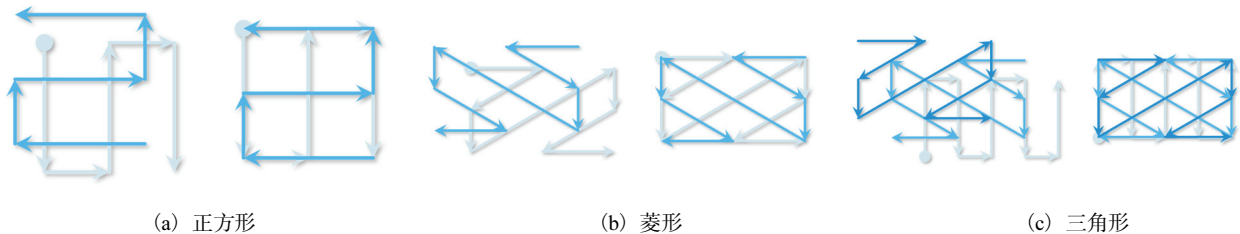


图 4 不同膜孔形状纤维膜的纺丝路径图

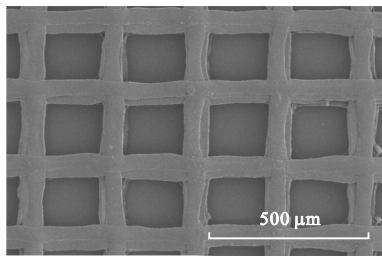
Fig. 4 Spinning path diagrams of fibrous membranes with different pore shapes

2.3 膜孔尺寸分析

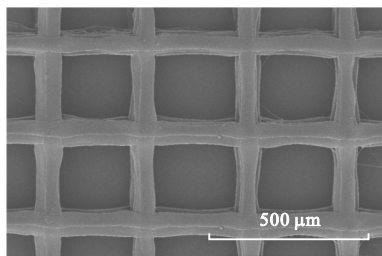
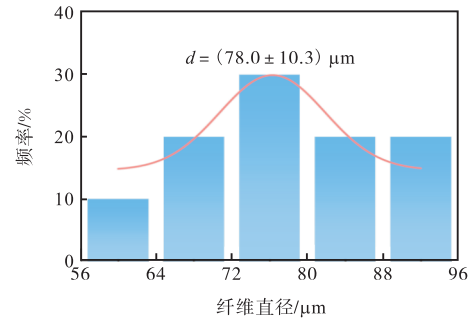
在上述正方形膜孔的基础上,进一步利用计算机辅助参数化设计方法,实现了 FPI FMs 孔径尺寸的精准调控。通过 CAD 设定膜孔尺寸分别为 0.30、0.35、0.40、0.45 mm,制备正方形膜孔 FPI FMs,所得样品

的 SEM 图像及纤维直径分布如图 5 所示。从图 5 中可以看出,不同孔径尺寸的纤维膜均呈现出高度规整的几何形貌,且纤维直径分布较为均匀。这些结果验证了 NFES 技术精确制备 FPI FMs 孔结构尺寸的可行性和有效性,为结构可控性纤维膜的设计与应用提

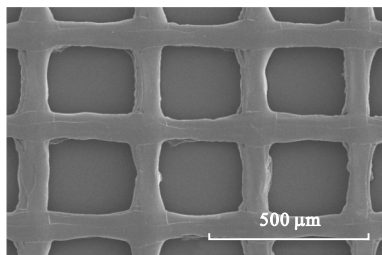
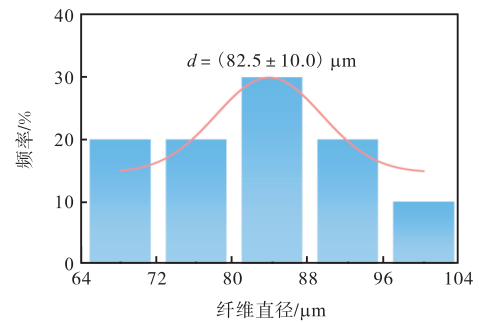
供了可靠的工艺基础。



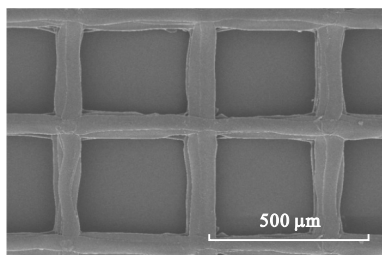
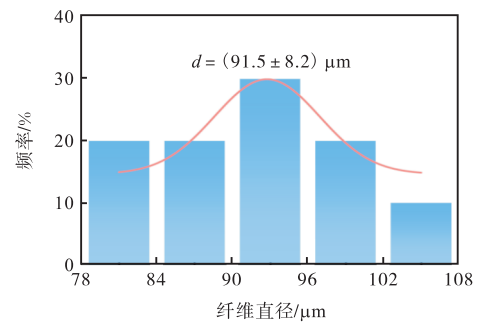
(a) 0.30 mm



(b) 0.35 mm



(c) 0.40 mm



(d) 0.45 mm

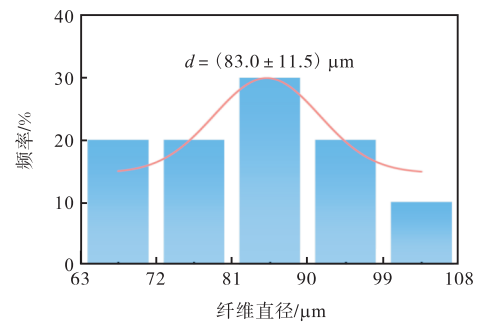


图 5 不同膜孔尺寸纤维膜的 SEM 图像及纤维直径分布

Fig. 5 SEM images and corresponding fiber diameter distributions of fibrous membranes with various pore sizes

2.4 样品疏水稳定性分析

Kapton 薄膜、FPI 流延膜及 FPI FMs(正方形孔, 孔径 0.40 mm)的水接触角随时间变化的曲线如图 6 所示, 图中给出了相应的疏水理论模型。在 300 s 的测试周期中, Kapton 薄膜的水接触角由 83.1°降至

65.5°, 下降了 17.6°; FPI 流延膜的接触角从 87.4°降至 75.6°, 下降了 11.8°; FPI 流延膜展现出更优异的疏水性能。这一优势主要归因于 FPI 分子链中的氟原子与碳原子之间形成了具有极高键能的 C—F 键, C—F 键能够有效降低 FPI 流延膜的表面能, 同时

FPI 分子链中相邻的氟原子之间存在强烈的静电排斥效应,促使氟原子围绕 FPI 分子主链呈螺旋状分布,进而构建出致密的分子屏障结构;该结构可阻碍水分子及其他极性分子的渗透,进一步降低材料的表面能,因此 FPI 流延膜展现出更加优异的疏水性及其疏水稳定性。由图 2(a)和图 2(b)的 SEM 图可知, Kapton 薄膜与 FPI 流延膜表面较为平整,可视为理想固体表面,其表面浸润行为符合杨氏模型中关于三相界面张力平衡的理论模型描述。当水在 Kapton 薄膜及 FPI 流延膜表面达到稳定状态时,其气-液、固-液与固-气三相界面张力之间处于平衡状态。在液体和气体性质保持不变的前提下,降低固体表面能有助于提高液滴在膜表面的接触角,从而增强膜的疏水性能^[26]。

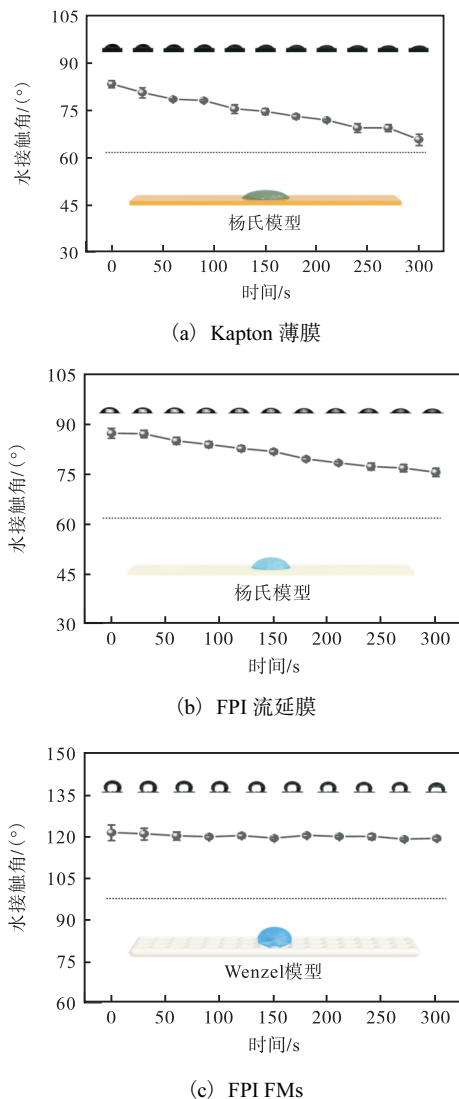


图 6 不同样品的水接触角随时间变化的曲线

Fig. 6 Curves of water contact angle with time for different samples

相比而言, NFES 技术制备的 FPI FMs 展现出最佳的疏水性能,其初始水接触角可达 121.4° ,且在一定时间内保持稳定,具有优异的疏水稳定性。这是由于 FPI FMs 表面的微米级粗糙结构使水滴与纤维膜表面的实际接触面积显著大于理论平滑表面(Kapton 薄膜及 FPI 流延膜)的接触面积,进而造成了水与纤维膜之间的黏附力更强^[27]。依据 Wenzel 模型,提升疏水表面粗糙度可增加疏水性,因此, NFES 技术构建的微米级粗糙结构可增强 FPI FMs 的疏水性及疏水稳定性。

3 结论

(1) 在 PI 分子结构中引入含氟官能团,可以从分子层面降低 PI 的表面能,从而有效提升纤维膜的疏水性。

(2) 与 Kapton 薄膜和 FPI 流延膜相比,利用 NFES 技术制备出的具有微米级粗糙结构的 FPI FMs 展现出更优异的疏水性及疏水稳定性,未来有望拓展 PI 电子元器件在高湿环境中的应用,并提升其运行稳定性。

参考文献:

- [1] HE X X, ZHENG J, YU G F, et al. Near-field electrospinning: progress and applications[J]. Journal of physical chemistry C, 2017, 121 (16) : 8663–8678.
- [2] NAZEMI M M, KHODABANDEH A, HADJIZADEH A. Near-field electrospinning : crucial parameters , challenges, and applications[J]. ACS Applied bio materials, 2022, 5 (2) : 394–412.
- [3] 梁园园. 静电直写聚偏氟乙烯多孔膜结构及其应用[D]. 天津:天津工业大学, 2019.
- [4] KISANNAGAR R R, LEE J, PARK Y, et al. Development of a PVDF/1D-2D nanofiller porous structure pressure sensor using near-field electrospinning for human motion and vibration sensing[J]. Journal of materials chemistry C, 2025, 13 : 5700–5710.
- [5] LIU X, GU L L, ZHANG Q P, et al. All-printable band-edge modulated ZnO nanowire photodetectors with ultra-high detectivity[J]. Nature communications , 2014 , 5 (1) : 4007.
- [6] CHEN H L, MALHEIRO A B F B, BLITTERSWIJK C, et al. Direct writing electrospinning of scaffolds with multidimensional fiber architecture for hierarchical tissue

- engineering[J]. ACS Applied materials & interfaces, 2017, 9(44): 38187–38200.
- [7] LUO G X, TEH K S, LIU Y M, et al. Direct-write, self-aligned electrospinning on paper for controllable fabrication of three-dimensional structures[J]. ACS Applied materials & interfaces, 2015, 7(50): 27765–27770.
- [8] GUO Y C, ZHANG H N, ZHONG Y M, et al. Triboelectric nanogenerator-based near-field electrospinning system for optimizing PVDF fibers with high piezoelectric performance[J]. ACS Applied materials & interfaces, 2023, 15(4): 5242–5252.
- [9] SUN J C, ZHUO S J, ZHANG R B. Highly transparent, temperature-resistant, and flexible polyimide aerogels for solar energy collection[J]. ACS Applied materials & interfaces, 2023, 15(31): 37957–37965.
- [10] JI D Y, LI T, HU W P, et al. Recent progress in aromatic polyimide dielectrics for organic electronic devices and circuits[J]. Advanced materials, 2019, 31(15): 1806070.
- [11] WANG X H, LI X M. Simple preparation of UV-absorbing and magnetic superhydrophobic membranes by one-step electrospinning for effective oil-water separation[J]. Separation and purification technology, 2024, 337: 126467.
- [12] WAN B Q, DONG X D, YANG X, et al. Rising of dynamic polyimide materials: a versatile dielectric for electrical and electronic applications[J]. Advanced materials, 2023, 35(39): 2301185.
- [13] ZHANG Z G, REN X L, HUO G L, et al. Effect of free volume and hydrophilicity on dehumidification performance of 6FDA-based polyimide membranes[J]. Journal of membrane science, 2024, 705: 122876.
- [14] ZHANG X H, WANG Z J, LIU S, et al. Fabrication of biomimetic lotus leaf film of ZnO by a two-step method of nanoimprint and hydrothermal growth for superhydrophobic applications[J]. Journal of sol-gel science and technology, 2023, 108(1): 73–83.
- [15] BARTH WAL S, BARTH WAL S. Engineering a robust, multifunctional superhydrophobic/oleophobic microporous aluminum surface via a two-step chemical etching process[J]. Surfaces and interfaces, 2024, 46: 103933.
- [16] SUN X C, BAI L Z, LI J, et al. Robust preparation of flexibly super-hydrophobic carbon fiber membrane by electrospinning for efficient oil-water separation in harsh environments[J]. Carbon, 2021, 182: 11–22.
- [17] WEN T, LIN J H, JIANG Z M, et al. Modifier-free sol-gel preparation of cotton fiber@SiO₂ superhydrophobic fabric for oil/water separation[J]. Microchemical journal, 2024, 202: 110808.
- [18] LIU H, FENG Y W, SHAO J J, et al. Self-cleaning triboelectric nanogenerator based on TiO₂ photocatalysis[J]. Nano energy, 2020, 70: 104499.
- [19] YAO X Y, HOU X B, QI G C, et al. Preparation of superhydrophobic polyimide fibrous membranes with controllable surface structure for high efficient oil-water emulsion and heavy oil separation[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2022, 10(3): 107470.
- [20] MEADOR M A B, AGNELLO M, MCCORKLE L, et al. Moisture-resistant polyimide aerogels containing propylene oxide links in the backbone[J]. ACS Applied materials & interfaces, 2016, 8(42): 29073–29079.
- [21] WU T T, DONG J, GAN F, et al. Low dielectric constant and moisture-resistant polyimide aerogels containing trifluoromethyl pendent groups[J]. Applied surface science, 2018, 440: 595–605.
- [22] ADHIKARI R, DAO B, HODGKIN J, et al. Synthesis, structures and membrane properties of siloxane-imide copolymers produced by aqueous polymerization[J]. European polymer journal, 2011, 47(6): 1328–1337.
- [23] CHU F Q, HU Z F, FENG Y H, et al. Advanced anti-icing strategies and technologies by macrostructured photothermal storage superhydrophobic surfaces[J]. Advanced materials, 2024, 36(31): 2402897.
- [24] LIU T, LIANG R R, HE H J, et al. Nanocellulosic triboelectric materials with micro-mountain arrays for moisture-resisting wearable sensors[J]. Nano energy, 2023, 112: 108480.
- [25] DONG J C, WANG D, PENG Y D, et al. Ultra-stretchable and superhydrophobic textile-based bioelectrodes for robust self-cleaning and personal health monitoring[J]. Nano energy, 2022, 97: 107160.
- [26] 孟可可. 仿生超疏水金属表面的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [27] 尉小凤. 耐久性超疏水纳米复合涂层的制备及其性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.

责任编辑: 周建军