

反相非水乳液制备多孔聚酰亚胺微球^{*}

刘妙青¹ 卢建军^{1**} 林立¹ 黄伟¹

(太原理工大学 教育部与山西省煤科学与技术重点实验室 太原 030024)

摘 要 在 Span85/*N,N*-二甲基甲酰胺/液体石蜡稳定反相非水乳液体系中,以均苯四甲酸酐和 4,4'-二氨基二苯醚为单体,选用甲醇、二硫化碳作为致孔剂,制备多孔聚酰亚胺(PI)微球.通过 SEM、量子化学模拟、粒径测试等手段考察致孔剂种类、致孔剂用量、吡啶/酸酐滴加速度及反应温度和单体浓度对致孔的影响.结果表明,选用二硫化碳、甲醇为致孔剂时所制得的微球形貌良好,但 CS₂ 为致孔剂时,所得到的微球孔道很少;而甲醇为致孔剂时,则得到了孔道明显的多孔 PI 微球.致孔的最佳条件为反应温度 20 ℃,单体浓度 10%,吡啶/酸酐滴加速度 0.5 s/滴时,才可得到的形貌良好、分布均一的多孔 PI 微球.而且随着甲醇/液体石蜡的体积比增加,多孔 PI 微球比表面积也随着增大,最大可达 29.38 m²/g.所得产物粒径分布在 20~30 μm 之间,热稳定性良好,其起始热分解温度为 517 ℃.

关键词 聚酰亚胺,反相非水乳液,多孔微球

多孔材料具有相对密度小、比表面积大、表面容易进行化学修饰的特点,在吸附分离^[1,2]、催化剂载体^[3~5]、生物组织材料^[6,7]以及微电子材料^[8,9]等领域具有很高的应用价值.而以聚酰亚胺(PI)制备的多孔材料,还具有出色的耐热性、较高的机械强度、优良的介电性能、耐化学品腐蚀性以及耐辐射性能^[10],尤其适用于高温条件下的单元操作环境.然而,现阶段的研究大多集中在多孔 PI 薄膜^[11,12]和 PI 泡沫材料^[13,14]领域,关于多孔 PI 微球制备方法的报道甚少,主要通过再沉淀法制备,常见的致孔剂有无机盐类^[15](如氯化锂)和低聚物类^[16~19](聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮等).其致孔原理是,在快速沉淀过程中,被包容在聚酰胺酸(PAA)溶液中的致孔剂与 PAA 发生相分离,再亚胺化形成具有微孔结构的 PI 纳米粒子.致孔剂与 PAA 的相容性、致孔剂的用量及沉淀速度及条件会影响孔道结构.但是,再沉淀法制备多孔 PI 微球时主要存在前躯体 PAA 固含量较低(大约 1.5%)和重现性较差的问题,将极大地限制多孔 PI 微球的工业化应用.

本文结合反相非水乳液体系的特点,在前期成功制备聚酰亚胺微球的基础上^[20~22],选用低沸

点的液体小分子二硫化碳(CS₂)和无水甲醇(CH₃OH)作为致孔剂,在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/液体石蜡(LP)构成的反相非水乳液体系中,以均苯四甲酸酐(PMDA),4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为单体制备高热稳定性的多孔 PI 微球,并对形貌和结构等进行表征.多孔 PI 微球的成功制备不仅较好地克服了聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等较低热稳定性的多孔微球无法在高温条件下长期使用的缺陷,更为多孔聚合物微球的制备提供了一种新颖、可靠的方法.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

均苯四甲酸酐(PMDA,98.5%,国药集团化学试剂有限公司),4,4'-二氨基二苯醚(ODA,99%,上海阿拉丁试剂),真空升华后使用;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),经分子筛脱水后使用;液体石蜡(LP,分析纯),吡啶(分析纯),乙酸酐(分析纯)为南京化学试剂公司产品;司盘 85(Span85,分析纯),无水甲醇(CH₃OH,分析纯)均为国药集团化学试剂有限公司产品.

* 2013-02-12 收稿,2013-03-29 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2005CB221204)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:zlmq827@sohu.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12387

1.2 多孔 PI 微球的制备

室温下,将 ODA 溶于 10 mL DMF 中形成分散相;在 40 mL LP 中加入 15 wt% 乳化剂 Span85 形成连续相;超声搅拌 60 min,使连续相和分散相混合均匀;待形成稳定的反相非水乳液后,按一定比例加入致孔剂;通氮气保护并不断恒速搅拌,按 $n(\text{ODA}):n(\text{PMDA})=1:1.02$ (摩尔比) 将 PMDA 少量分批加入到反相非水乳液中,在反应 6 h 后滴加 6 mL 吡啶/乙酸酐 (摩尔比为 1:1) 的混合液进行化学亚胺化,固化析出的沉淀物经离心、洗涤、烘干得到多孔 PI 微球,并经 300 ℃ 高温热处理使酰亚胺化完全.

1.3 多孔 PI 微球的表征

使用 FTS-165 红外光谱仪 (美国) 对样品进行结构表征, KBr 压片;样品的热稳定性由 NETZSCH STA409C 热重分析仪 (德国) 测定, N_2 保护, 升温速率为 10 K/min, 升温范围 25 ~ 960 ℃. 使用 JEOLJSM-6700F 扫描电镜 (日本) 对样品进行形貌观测, 加速电压 15 kV/min. 使用 Tecnai GF20S-TWIN 透射电子显微镜 (美国 FEI 公司) 对样品结构进行观测;使用 LeicaEMVC6/FC6 冷冻超薄切片系统对微球进行切割;样品平均粒径和粒径分布以干法的形式由 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪 (英国) 直接测量. 压汞实验采用美国 Quantachrome 公司的自动扫描 60 型压汞仪, 工作压力在 0.1 ~ 30000 Pa 之间.

1.4 量子化学模拟

本文对于致孔剂甲醇和 CS_2 与主链的相互作用计算研究, 泛函形式采用 GGA-PW91 计算时波函数采用 DNP (Double Numerical Polarization) 基组, 所有原子采用全电子基组. Smearing 设为 0.005 Ha; 结构优化以能量、位移和力收敛为判据, 收敛阈分别为 2×10^{-5} Ha, 5×10^{-4} nm 和 4×10^{-3} Ha/Å. 所有 DFT 计算工作, 均在 Materials Studio 4.4 软件包中的 Dmol³ 模块上完成.

2 结果与讨论

2.1 致孔剂种类对微球形貌的影响

图 1 为选用 CS_2 和 CH_3OH 作致孔剂时 PI 多孔微球的 SEM 图. 图 1(a), 图 1(d) 分别为放大 1000 倍时的 SEM 图, 从图中可以看出, CS_2 和甲醇为致孔剂时, 制得的微球形貌良好, 无明显粘连, 而且分布也比较均一; 当放大 10000 倍 (图 1(b)) 时可以清晰地看到 CS_2 为致孔剂时, 微球表面较为密实, 出现孔的迹象不明显. 但甲醇为致孔剂时 (图 1(e)), 可以清晰地看到微球不仅形貌良好, 而且其表面出现了明显的孔道结构. 从其切面图可以看到 CS_2 为致孔剂时 (图 1(c)), 微球内部虽有一些孔结构形成, 但总体来看孔结构比较密实, 其分布不均匀. 而从甲醇为致孔剂的截面图可以看到 (图 1(f)), 微球内部孔结构明显, 孔道较为通透, 可见甲醇相对于 CS_2 有较好的致孔效果.

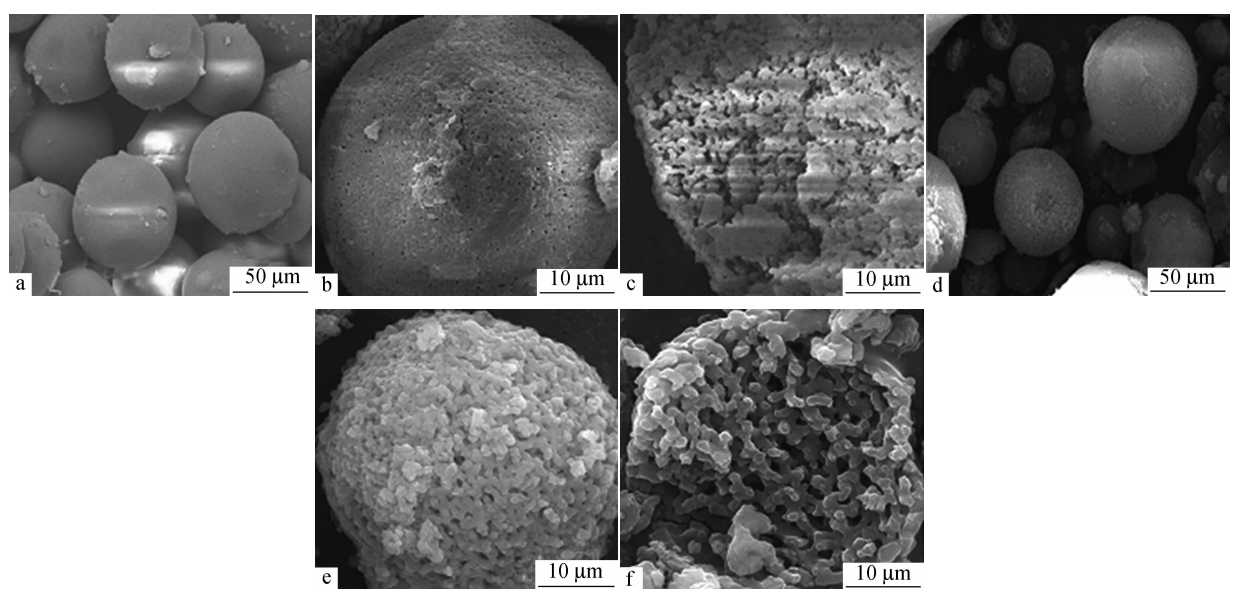


Fig. 1 SEM micrographs of PI porous microspheres prepared with different porogens: (a), (b) and (c) with CS_2 , (c) cross-section; (d), (e) and (f) with CH_3OH , (f) cross-section

为了清楚其作用机理,我们对致孔剂甲醇和 CS_2 与主链的相互作用采用 GGA-PW91 泛函形式进行了计算研究. 对于致孔剂甲醇,我们研究了 CH_3OH 与主链可能的作用位点的相互作用能,这些位点均是可能与 CH_3OH 形成氢键的作用位点,二者相互作用的稳定结构如图 2 所示,计算结果表明 CH_3OH 与主链的这些作用位点的平均作用能为 49.4 kJ/mol;在这些结构中 CH_3OH 中的 $\text{O}(\text{H})$ 与主链的 $\text{OH}(\text{N})$ 形成氢键作用. 这说明于 CH_3OH 上的一 O —与 PAA 主链上的的一 COOH 和— NH 易形成强氢键(如图 3),提高了其与聚酰胺酸分子链之间的作用力,延缓了其固化成球初期的快速逃逸,有利于孔结构的形成;另一方面,在化学亚胺化阶段,聚酰胺酸分子内的一 COOH 与— CONH 在吡啶和乙酸酐的作用下,脱水环化生成酰亚胺环,破坏了 PAA 与 CH_3OH 之间的氢键作用,同时环化反应放出的热量促使低沸点的甲醇(沸点为 $64\text{ }^\circ\text{C}$)汽化挥发向外逃逸,而此时 PAA 液滴随着化学酰亚胺化反应进行析出,恰好将逃逸的通道固化下来,形成多孔结构.

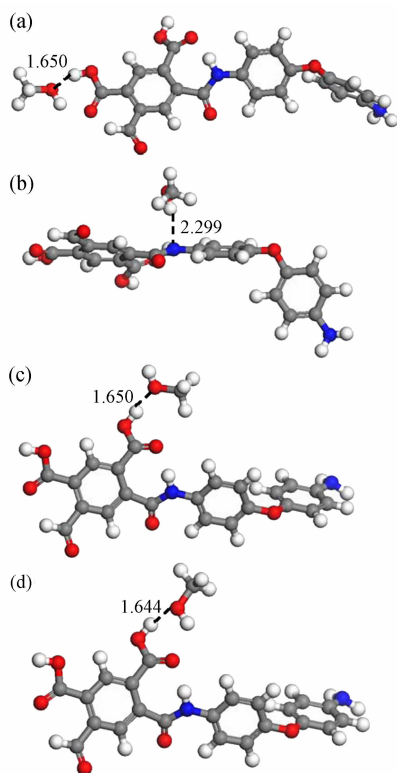


Fig. 2 The CH_3OH interaction with the possible active site of the main chain

对于致孔剂 CS_2 ,我们研究了 CS_2 与主链可能位点的相互作用,二者相互作用的稳定构型如

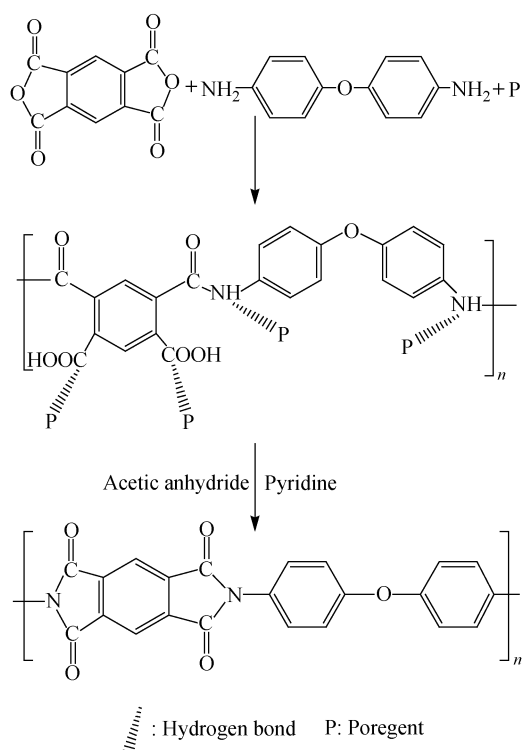


Fig. 3 Synthesis porous PI microspheres therefrom

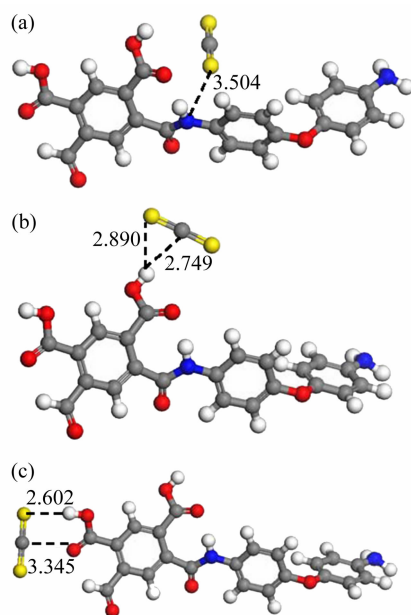


Fig. 4 The CS_2 interaction with the possible active site of the main chain

图 4 所示,计算结果显示, CS_2 与主链的这些作用位点的平均作用能为 95.5 kJ/mol,这种相互作用的能力远远超过了氢键作用的范围,为化学吸附作用. 上述结果表明,致孔剂 CS_2 与主链的作用能远远强于 CH_3OH ,表明其与主链作用较强,能够抑制环的缩合.

2.2 吡啶/乙酸酐的滴加速度对致孔的影响

在化学亚胺化过程中,吡啶和乙酸酐分别起着催化剂和脱水剂的作用,从而使 PAA 液滴转化为 PI 微球并从反相非水乳液体系中固化析出. 实验发现,吡啶/乙酸酐的滴加速度对致孔有一定的影响,如图 5 所示. 若采用吡啶/乙酸酐滴加速度为 3 s/滴的方式,得到如图 5(a)所示的热亚胺化完全微球,其表面致密并无孔结构,其原因可能是缓慢滴加吡啶/乙酸酐混合液减缓了微球的固化速率,环化反应进行平缓,放出的热量效应不集中,体系温度未能迅速升高,甲醇大部分以液体的形式与 DMF 一起排出 PAA,因此得不到多孔微球;而采用吡啶/乙酸酐混合液 2 s/滴加入的方式,如图 5(b)所示,微球表面变得粗糙,由于固化速率大于甲醇的挥发速率造成内部孔道被表面薄

层覆盖. 图 5(c)和 5(d)分别为滴加速度是 1 s/滴和 0.5 s/滴所得到的多孔 PI 微球 SEM 图,随着吡啶/乙酸酐混合液滴加速度的进一步加快,微球表面孔分布密度增大,最后形成比较明显的多孔结构. 而且从图 6 的切片 TEM 可以看出,当滴加速度为 0.5 s/滴时,微球内部的孔道比较密集,而且孔道相对比较通透. 这可能是虽然快速滴加吡啶/乙酸酐混合液也加快了微球的固化速率,但是环化反应瞬间产生的热量加快了甲醇的迅速挥发,使其固化速率和甲醇的挥发速率大致相等,从而有效地保留了孔结构. 因此,采用快速滴加的方式有助于微球形成多孔结构. 而且,通过滴加速度对致孔影响的对比,还证明了孔的形成是发生在化学亚胺化阶段,而非热亚胺化阶段致孔剂受热挥发形成.

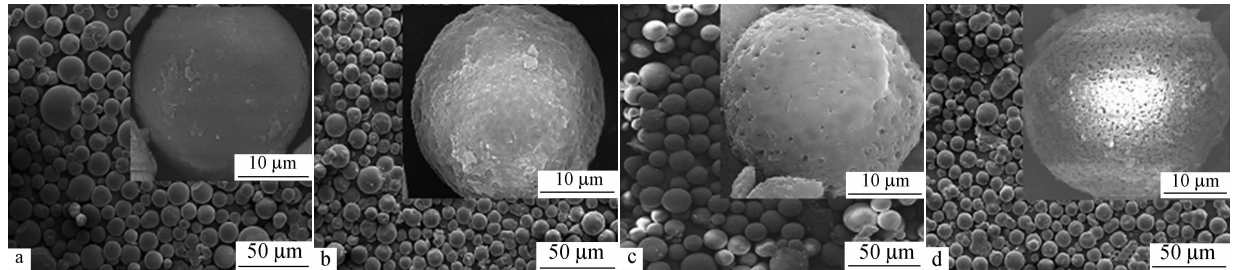


Fig. 5 SEM images of porous PI microspheres at different drop speeds of pyridine/acetic anhydride (a) 3 s/drop; (b) 2 s/drop; (c) 1 s/drop; (d) 0.5 s/drop

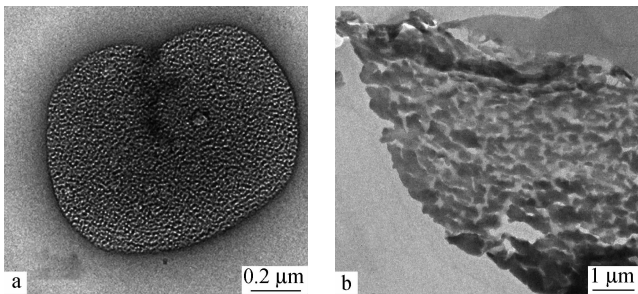


Fig. 6 TEM images of PI porous microspheres at speed of 0.5 s/drop

2.3 反应温度和单体浓度对致孔的影响

单体 PMDA 和 ODA 的反应通常在低温下进行,由于温度可能会对甲醇的挥发速度产生影响,在 $V_{DMF}:V_{LP}$ 为 1:4 的非水乳液中,制备单体浓度为 10% 的多孔 PI 微球,致孔剂与 LP 的体积比为 2.5:4,考察了不同温度(0 ℃、10 ℃、20 ℃)对致孔的影响. 从图 7 可以看出,当反应温度为 0 ℃ 时,微球表面光滑,没有孔的出现,当温度为 10 ℃ 时,可以看到微球的表面出现了部分孔结构,当温度升高到 20 ℃ 时,微球的形貌良好,但是表面变

的粗糙,而且有很明显的多孔结构. 可见随着温度的升高,微球表面的孔呈现从无到有,从随机到均一的分布特点,这可能是由于升高温度,一方面降低了体系黏度,另一方面促进了甲醇的挥发,加快了其扩散速率,当微球固化速率和挥发速率一致时,易形成多孔微球. 当反应温度为 20 ℃,改变单体浓度时,微球孔结构也会发生变化. 从图 8 中可以看出,保持其他条件不变,当单体浓度为 20% 时,微球结构致密,表面光滑无孔;而且从图 9 中其切片 TEM 图中可以看出,其微球内部结构中大

部分结构都比较致密,只有小部分出现孔的结构,当单体浓度为 15% 时,微球表面凹凸不平,分布有不均匀的孔;其内部结构出现了明显的孔结构,而且孔结构也比较密集,当单体浓度为 10% 时,微球不仅形貌良好,结构疏松,而且外表面和微球

结构内部出现了明显的孔结构. 这些现象表明,和温度对致孔影响类似,单体浓度也会通过体系的粘度来影响甲醇的挥发速度,进一步说明了只有当微球的固化速率和挥发速率一致时,才有利于多孔结构的形成.

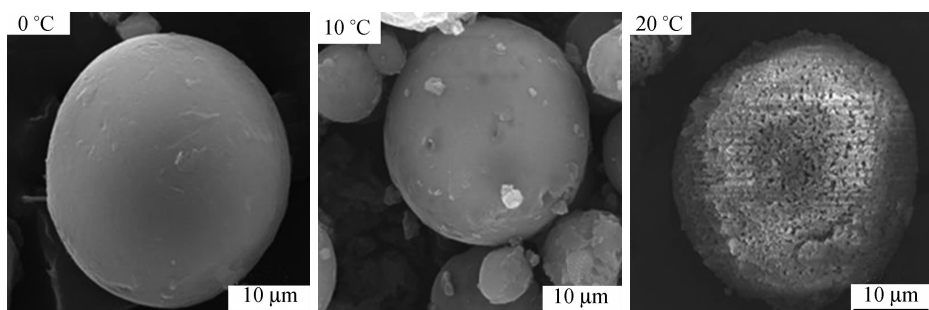


Fig. 7 SEM images of porous PI microspheres at different temperatures

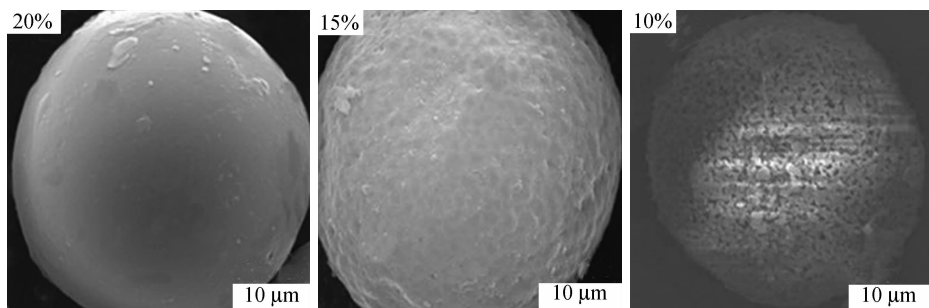


Fig. 8 SEM images of porous PI microspheres prepared with different monomer concentrations

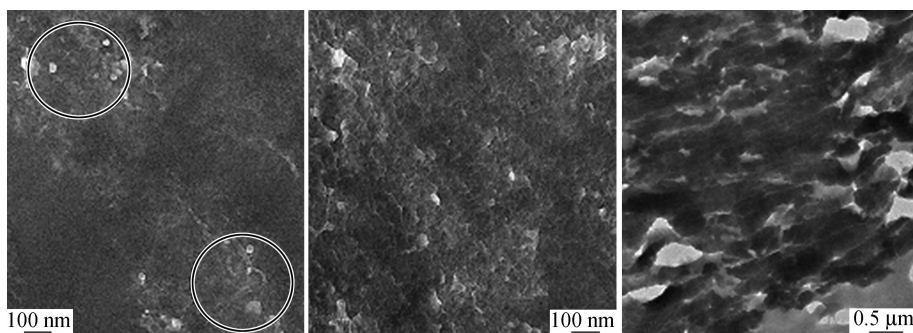


Fig. 9 TEM images of porous PI microspheres prepared with different monomer concentrations

2.4 致孔剂量对多孔微球的影响

为了考察致孔剂用量对致孔效果的影响,通过改变 CH_3OH 与 LP 的体积比,制备多孔 PI 微球. 从图 10 中可以看出,当 CH_3OH 与 LP 的体积比为 3:4 时,从放大 1000 倍图中可以看出产物多为不规则形状,并未得到多孔微球,但从放大 10000 倍图中可以看出,虽没有形成多孔微球,但其致孔效果却很明显,出现了多孔结构,说明致孔剂起到了致孔作用,但未能形成规则的球形,这可

能是由于甲醇在此体系中不仅是致孔剂,同时在乳液体系中也起着助剂的作用,没有形成规则球形,可能是由于助剂与表面活性剂配比不适,而导致乳液体系破坏,故不能得到球形. 当 CH_3OH 与 LP 的体积比为 2.5:4 时,微球整体形貌为规则的球形,而且分布比较均一,从放大 10000 倍图中可以看出,此微球表面呈现多孔结构,孔道其内部结构表明,而且孔与孔之间的贯通性较好(见图 10(b));当 CH_3OH 与 LP 的体积比为 2:4 时,微球

整体形貌较好,分布相对较宽,但是孔结构还是很明显.当 CH_3OH 与 LP 的体积比进一步减小到 1:4 时,微球的孔径明显增大,甚至达到了微米级,孔分布仅在表面且分布越来越不均匀,孔的深度明显变浅.同时从微球整体形貌来看,其形貌相对较差,而且还有一定的粘联现象,分布也不均一.这说明孔结构的形成不仅与致孔剂的量有关,而且还与体系的黏度有关,随着致孔剂用量逐渐减小,体系的黏度逐渐增加,进而影响甲醇、乙酸酐和吡

啉的扩散速率,只有当微球固化速率和甲醇挥发速率一致时,致孔剂才有可能顺利地由内部扩散出去,从而形成多孔结构,得到较大的比表面积.从平均粒径和整体形貌图中也可以看出,微球粒径也随着 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{LP}$ 的体积比减小而逐渐增大,粒径分布在 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 之间,这是因为体系黏度越大,在相同剪切力下微球的分散速度减慢,粒径就越大.

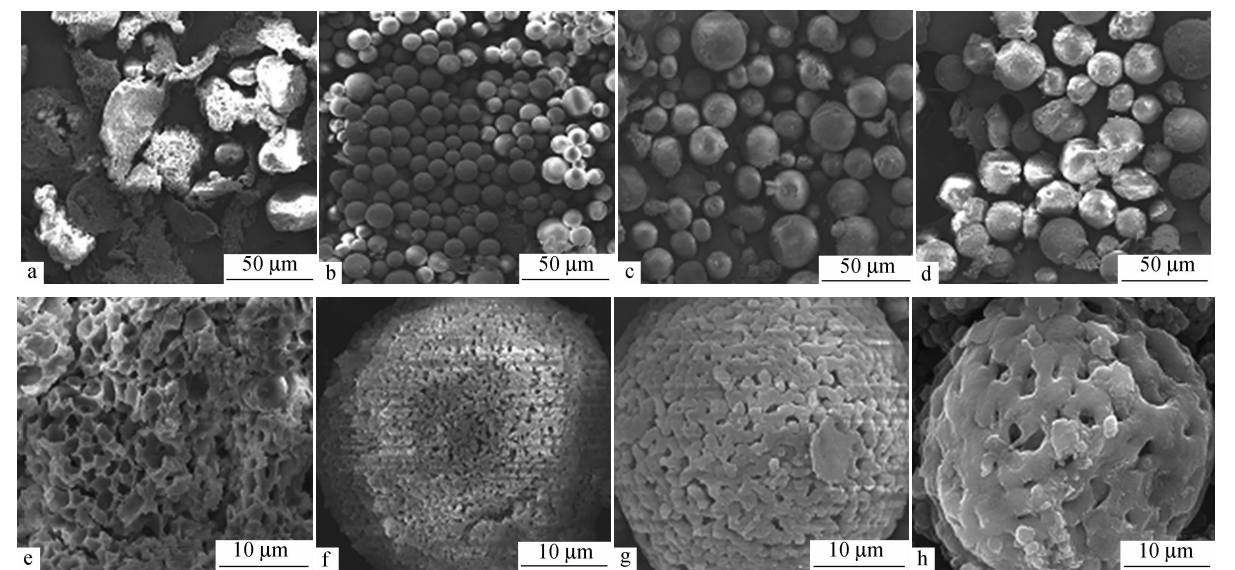


Fig. 10 SEM images of PI porous microspheres prepared at different $\text{CH}_3\text{OH}/\text{LP}$ volume ratios (a) and (e) 3:4, (b) and (f) 2.5:4, (c) and (g) 1:2, (d) and (h) 1:4

利用压汞法和激光粒度分析仪对产物孔道结构和粒径进行测试,结果如表 1 所示.可以看到,随着甲醇/LP 的比值增加,微球比表面积增大,即当 CH_3OH 与 LP 的体积比为 2.5:4 时,可达 $29.38 \text{ m}^2/\text{g}$,远远大于其他仅在表面呈现多孔结构的微

球.另外, CH_3OH 与 LP 体积比的不同得到的微球粒径也不相同.微球粒径也随着 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{LP}$ 的体积比减小而逐渐增大,粒径分布在 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 之间,这是因为体系黏度越大,在相同剪切力下微球的分散速度减慢,粒径就越大.

Table 1 Effect of various weight ratios of $\text{CH}_3\text{OH}/\text{LP}$ on characteristics of porous PI microspheres

Microspheres	Specific surface area(m^2/g)	Micropore (%)	Mesopore (%)	Macropore (%)	Average pore size(nm)	Particle size (μm)
a	—	—	—	—	—	—
b	29.38	33.8	27.5	38.7	160 ~ 170	22.83
c	2.23	18.6	19.8	61.6	190 ~ 200	25.86
d	1.21	11.8	16.7	71.5	900 ~ 1000	28.65

2.5 多孔 PI 微球机理分析

聚酰亚胺微球成孔过程如图 11 所示.在非水乳液体系中,液体石蜡为连续相,ODA 溶解在分散相 DMF 中形成稳定的 ODA/DMF 乳液液滴,这给聚合反应提供了微反应器.加入致孔剂甲醇时,

由于甲醇在液体石蜡的溶解度大于其在 DMF 的溶解度,所以大部分的甲醇分散在连续相液体石蜡中,仅有少部分的溶在分散相 DMF 中.当加入 PMDA 时,聚合反应生成 PAA 链段,由于 CH_3OH 上的—O—与 PAA 主链上的—COOH 和—NH 易

形成强氢键,提高了其与 PAA 分子链之间的作用力,溶解在液体石蜡中的部分甲醇进入 PAA/DMF 液滴中占位.待反应结束后,快速滴加吡啶/乙酸酐进行化学亚胺化,此时聚酰胺酸分子内的部分—COOH 与—CONH 脱水环化生成酰亚胺环,破坏了 PAA 与 CH_3OH 之间的氢键作用,同时由于化学亚胺化时环化反应是放热反应,所以反

应集中释放的热量促使低沸点的甲醇(沸点为 307 K)气化挥发向外逃逸,在化学亚胺化过程中成球成孔同时发生.离心、沉淀、洗涤后,对微球再进行热亚胺化,此时在化学亚胺化过程中未进行环化的聚酰胺酸分子继续脱水环化,氢键继续断裂,甲醇继续向外逃逸形成孔道,最终形成棕黄色的多孔 PI 微球.

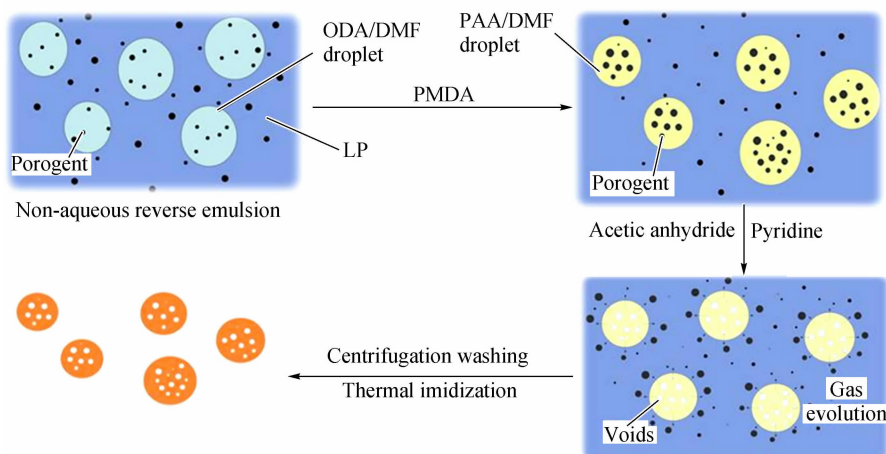


Fig. 11 Flow diagram for preparing porous PI microspheres

2.6 多孔 PI 微球红外表征

非水乳液体系下,PMDA 与 ODA 反应生成溶有 CH_3OH 的 PAA 乳液,经过化学亚胺化和热亚胺化处理后得到多孔 PI 微球.将产物做 FTIR 分析,结果如图 12 所示.

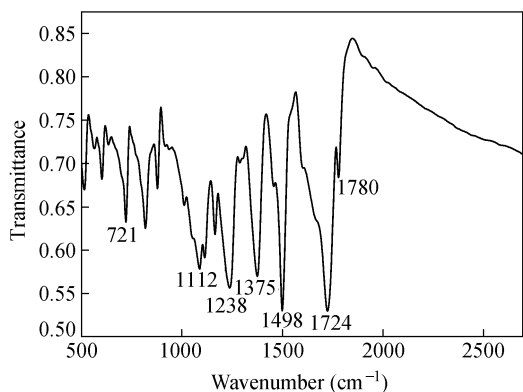


Fig. 12 FTIR spectrum of porous PI microspheres

从图 12 中可以看出,从 1498 cm^{-1} 处的强吸收峰为苯环的骨架伸缩振动吸收峰,表明有苯环的存在; 1238 cm^{-1} 和 1112 cm^{-1} 处是 ODA 芳香醚的 C—O—C 的不对称伸展峰和对称伸展峰; 1780 cm^{-1} 和 1724 cm^{-1} 为 C=O 不对称和对称伸展峰以及 721 cm^{-1} 的 C=O 弯曲吸收峰, 1375 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动峰.以上所有谱带的存在证明了

产物在分子结构上具有聚酰亚胺的特征.

2.7 多孔 PI 微球的热性能

图 13 是以 CH_3OH 为致孔剂时,经热亚胺化处理后所得多孔 PI 微球的热重图谱.从图中可以看出,样品在升温至 $406\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前未见失重,表明热酰亚胺化过程中乳化剂和溶剂 DMF 已完全脱除.当失重为 5 wt% (起始热分解温度) 和 10 wt% 时,对应的温度分别为 $517\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $538\text{ }^{\circ}\text{C}$,且最终聚酰亚胺炭化保存率为 54.99%;由 DTG 曲线可知,当温度达到 $558\text{ }^{\circ}\text{C}$,聚酰亚胺多孔微球分解速率达到最大;因此,采用本方法制得的 PI 多孔微球具有较高的热稳定性.

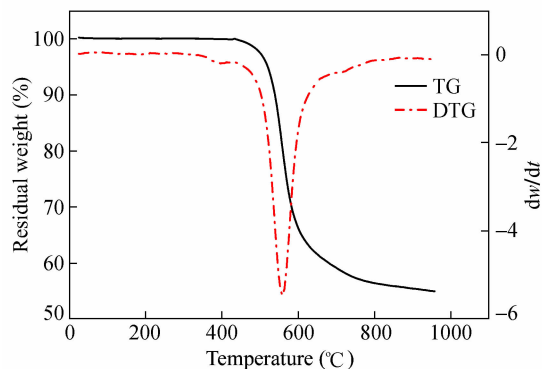


Fig. 13 TG and DTG curves of porous PI microspheres

3 结论

以 PMDA 和 ODA 为单体,CH₃OH 为致孔剂,通过反相非水乳液体系制备了具备多孔结构的高热稳定性 PI 微球,较好地克服了前躯体 PAA 固含量较低和重现性较差的问题. 甲醇和聚酰胺酸分子之间的氢键作用,以及甲醇的挥发速率和微

球的固化速率的一致是成功制备多孔 PI 微球的两个必要条件. 乙酸酐和吡啶的滴加速度、反应温度以及单体浓度的改变均会影响致孔效果. 压汞法比表面积显示随着甲醇/LP 的比例增加,微球比表面积增大,可达 29.38 m²/g. 多孔微球平均粒径分布在 20 ~ 30 μm 之间. PI 多孔微球具有较高的热稳定性,其起始热分解温度为 517 ℃.

REFERENCES

- 1 Fan Yunge(范云鸽),Li Yanhong(李燕鸿),Ma Jianbiao(马建标). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(2):173 ~ 179
- 2 Ren Ping(任萍),Wang Muli(王木立),Wu Chunmi(武春密),Wang Chunhong(王春红),Wang Wei(王维). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2008,29(3):623 ~ 627
- 3 Kresge C T,Leonowicz M E,Roth W J,Vartuli J C,Beck J S. Nature,359(1992):710 ~ 712
- 4 Xu J,Chen G,Yan R,Wang D,Zhang M,Zhang W,Sun P. Macromolecules,2011,44(10):3730 ~ 3738
- 5 Svec F. J Chromatogr A,2010,1217(7):902 ~ 924
- 6 Han Y D,Tian H Y,He P,Chen X S,Jing X B. Int J Pharm,2009,378:159 ~ 166
- 7 Yang S,Mirau P A,Pai C S,Nalamasu O,Reichmanis E,Pai J C,Obeng Y S,Septutro J,Lin E K,Lee H J,Sun J,Gidley D W. Chem Mater,2002,14:369 ~ 374
- 8 Yang C C,Wu P T,Chen W C,Chen H L. Polymer,2004,45(16):5691 ~ 5702
- 9 Chen Yiwang(陈义旺),Nie Huarong(聂华荣),Chen Lie(湛烈),Kang Yantang(康燕檀). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(6):807 ~ 812
- 10 Ding Mengxian(丁孟贤). Polyimides Chemistry,Relationship Between Structrue and Properties and Paterials(聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系与材料). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),1998. 1 ~ 6
- 11 Wang C,Wang Q H,Wang T M. Langmuir,2010,26(23):18357 ~ 18361
- 12 Kim W,Lee M K. Mater Lett,2009,63(11):933 ~ 936
- 13 Qi Na(齐娜),Wang Ke(王钊),Xiao Jijun(肖继君). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(5):483 ~ 488
- 14 Huang S R,Wu G Z,Chena S. J Supercrit Fluids,2012,40(2007):323 ~ 329
- 15 Kasai H,Mitsui H,Zhao G F,Ishizaka T,Suzuki M,Oikawa H,Nakanishi H. Chem Lett,2008,37(10):1056 ~ 1057
- 16 Zhao G F,Ishizaka T,Kasai H,Oikawa H,Nakanishi H. Chem Lett,2007,19:1901 ~ 1905
- 17 Zhao G F,Ishizaka T,Kasai H,Hasegawa M,Nakanishi H,Oikawa H. Polym Adv Technol,2009,20:43 ~ 47
- 18 Zhao G F,Ishizaka T,Kasai H,Hasegawa M,Furukawa T,Nakanishi H,Oikawa H. Chem Mater,2009,21(2):419 ~ 424
- 19 Zhao G F,Ishizaka T,Kasai H,Hasegawa M,Nakanishi H,Oikawa H. Mol Cryst Liq Cryst,2010,504(1):9 ~ 17
- 20 Lu Jianjun(卢建军),Zhao Xiaobo(赵晓博),Liu Miaoqing(刘妙青). Acta polymerica Sinica(高分子学报),2010,(12):1479 ~ 1482
- 21 Lu J J,Zhang X X,Liu M Q,Chen L,Li X N,Li H M,Xie P T,Lin L. Micro & Nano Lett,2011,6(4):236 ~ 239
- 22 Lu Jianjun(卢建军),Zhao Xiaobo(赵晓博),Liu Miaoqing(刘妙青),Huang Wei(黄伟). China patent(中国专利),ZL200910075811.7

PREPARATION OF POROUS POLYIMIDE MICROSPHERES IN NON-AQUEOUS INVERSE EMULSION

Miao-qing Liu, Jian-jun Lu, Li Lin, Wei Huang

(Key Laboratory of Coal Science and Technology Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Porous polyimide (PI) microspheres were prepared using carbon disulfide and ethyl ether as porogens. Porous PI microspheres derived from pyromellitic dianhydride (PMDA) and 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) were carried out in a non-aqueous emulsion system, in which liquid paraffin was the continuous phase and *N,N*-dimethylformamide (DMF) was the dispersed phase. The morphologies and chemical structures of the PI porous microspheres were characterized by scanning electron microscopy, quantum chemical simulation, infrared absorption spectroscopy, mercury porosimetry and thermal gravimetric analysis. The results indicated that the morphology of microspheres is good, when carbon disulfide or methanol is used as porogen. However, if carbon disulfide is used as porogen, the number of microsphere pores is small. If methanol is used as porogen, clear pore and porous PI microspheres can be obtained. Hydrogen bonding interaction existing between polyamic acid and ethyl ether plays a critical role in the pore formation process. The pore morphology is mainly controlled through keeping the consistency of curing rate and the evaporation rate. The best porogenic conditions: the temperature of system was 20 °C, the monomer concentration was 10%, drop speed of pyridine/acetic anhydride was 0.5 s/drop. The specific surface of the porous microspheres is increased with increasing the ratio of ethyl ether/liquid paraffin, which can reach 29.38 m²/g determined with mercury porosimetry. The average particle diameter is about 20 ~ 30 μm. The resulting samples possess good thermal stability with a decomposition onset temperature of about 517 °C.

Keywords Porous microspheres, Emulsion, Polyimides