

反应诱导相分离法制备双马来酰亚胺树脂微球*

罗 炎** 李长元 成 钧

(桂林电子工业学院材料科学与工程研究中心 桂林 541004)

摘 要 从聚醚酰亚胺(PEI)/[双马来酰亚胺(BMI)单体+烯丙基双酚 A(DBA)]共混体系出发,通过反应诱导相分离,制备了约 3 μm 尺寸的、单分散的 BMI 树脂微球.用扫描电镜(SEM)观察 BMI 树脂微球的形态,用激光粒度仪(LPS)表征 BMI 树脂微球的粒度及其分布,差示扫描量热法(DSC)测试 BMI 树脂微球的 T_g .研究结果表明:PEI 和聚酯酰亚胺(PEsI)的主链结构对 BMI 树脂微球形态有很大影响;PEI-A 的用量增加,BMI 树脂微球粒径减小,且粒度分布呈不均匀-均匀-不均匀变化;BMI 树脂微球的 T_g 为 215 ~ 218 $^{\circ}\text{C}$,略低于纯 BMI 树脂的 T_g (225 $^{\circ}\text{C}$).

关键词 双马来酰亚胺树脂,微球,制备

近年来,高效疏水性相互作用色谱(HPHIC)技术得到了迅速发展,同反相色谱相比较,该技术的主要特点之一是使用无孔高分子微球固定相,可以避免使用含有大量有机溶剂的淋洗体系,同时减少大分子在固定相颗粒内部孔隙中的传递,有效的保护了被分离样品的生物活性,适用于快速分离 DNA、多肽和蛋白质等大分子物质^[1-7].为了开发适合于 HPHIC 的无孔高分子微球固定相,人们采用悬浮聚合法、乳液聚合法、分散聚合法和种子聚合法等手段,合成了多种微米级聚合物微球,这些微球包括低玻璃化温度的聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸环氧丙酯、聚苯酰亚胺树脂等聚合物无孔微球^[2,3,8,9].虽然最近也有制备环氧树脂多孔微球的文献报道^[10,11],但是尚鲜见到制备具有高玻璃化温度的无孔高分子微球的报道. BMI 树脂具有耐高温、耐辐射、耐湿热等多种优良特性,探索用于 HPHIC 固定相填料的无孔、单分散、高玻璃化温度 BMI 树脂微球的可行性,具有重要的应用前景.由于 BMI 树脂的脆性大,添加热塑性树脂改性 BMI 树脂是增韧的有效途径^[12-14].改性的 BMI 树脂内部呈双连续相微观结构,体积分数较大的 BMI 树脂呈分散相(5 ~ 20 μm),而体积分数较小的热塑性树脂呈连续相.参照这种改性方法,本文设计合成了一系列聚醚酰亚胺(PEI)和聚酯酰亚胺(PEsI),将其与双马来酰亚胺(BMI)单体和烯丙基双酚 A(DBA)制成共混物,在特定反应条件下经由聚合反应诱导相分离,制备了微米级、单分散的、形状完整的 BI 树脂

微球.在研究过程中优化了制备工艺条件和合成配方,研究了 PEI 和 PEsI 的主链结构和添加量对 BMI 树脂微球的形态、粒度及粒度分布的影响,同时测试了 BMI 树脂微球的 T_g .

1 实验部分

1.1 原料

双(对马来酰亚胺苯基)甲烷(BMI 单体)从西北化工研究院双马高新技术公司采购;烯丙基双酚 A(DBA)是山东省莱州市莱玉化工有限公司产品;几种聚醚酰亚胺(PEI)和聚酯酰亚胺(PEsI)由本实验室参照相关文献[15,16]提供的方法合成,见表 1.

1.2 双马来酰亚胺树脂微球的制备

一个制备 BMI 树脂微球的基本配方和实施过程如下所述.在 250 mL 三口瓶中加入 43 pbw (parts by weight) DBA 和 15 pbw PEI-M,于 150 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中,搅拌 4 h,溶解后,加入 57 pbw BMI 单体,保持温度在 150 $^{\circ}\text{C}$,继续搅拌至 BMI 单体完全溶解,减压真空脱气,浇注于预热好的模具中,160 $^{\circ}\text{C}$ 固化 3 h,185 $^{\circ}\text{C}$ 固化 2 h,200 $^{\circ}\text{C}$ 固化 3 h.固化后的样品,用二甲基甲酰胺(DMF)溶除 PEI-M,沉降,反复洗涤 3 次,得到纯 BMI 树脂微球.制备微球的配方、比例和所得微球的编号参见表 2.

1.3 测试仪器及方法

于 30 $^{\circ}\text{C}$ 下, *N*-甲基吡咯烷酮作溶剂,用乌氏粘度计测定 PEI 和 PEsI 的特性粘度.在 35 $^{\circ}\text{C}$,以

* 2004-11-12 收稿,2004-01-25 修稿;广西科学基金(基金号 0339065)资助项目;**通讯联系人, youngluo@vip.sina.com;

Table 1 Structure and properties of the used materials

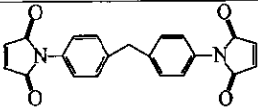
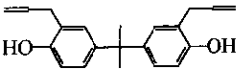
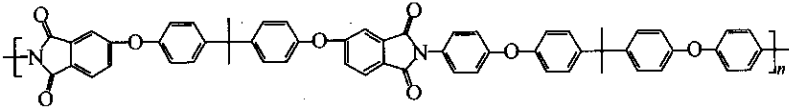
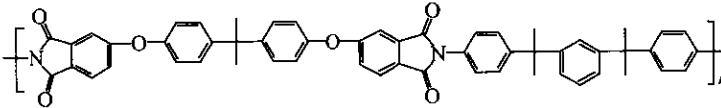
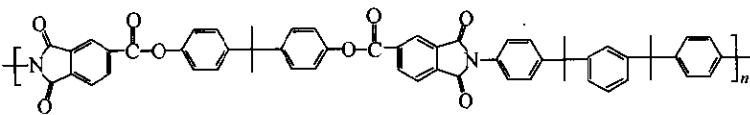
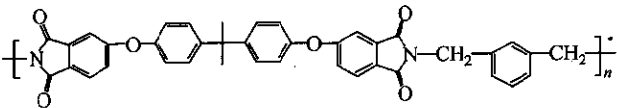
Material	Structure	Intrinsic viscosity (dL/g)	M_w (g/mol)	T_g (℃)
BMI monomer		—	—	—
DBA		—	—	—
PEI-P		0.81	95,650	199
PEI-M		0.53	69,080	182
PEsI-M		0.54	67,150	202
PEI-A		0.37	45,820	165

Table 2 Microsphere compositions

Microsphere code	Composition	Ratio(pbw)
EsM-15	BMI monomer/DBA/PEsI-M	57/43/15
EM-15 ~ 20	BMI monomer/DBA/PEI-M	57/43/15 ~ 20
EP-20	BMI monomer/DBA/PEI-P	57/43/20
EA-10 ~ 50	BMI monomer/DBA/PEI-A	57/43/10 ~ 50

聚苯乙烯为标样, CHCl₃ 为溶剂, 流速 1.0 mL/min 的条件下, 用凝胶渗透色谱仪 (HP-1100, HP 公司), 测定 PEI 和 PEsI 的重均分子量 (M_w). 用差热分析仪 (Phoenix 204, 德国耐驰公司) 测定 PEI 和 PEsI 的 T_g (25℃ ~ 300℃, 升温速率为 10 K/min); 测定 BMI 树脂微球的 T_g (首先从 25℃ 升温至 380℃, 升温速率 10 K/min, 在 380℃ 保温 10 min, 然后以降温速率 10 K/min 降至 90℃, 在降温段读取 BMI 树脂微球玻璃化温度). 用扫描电子显微镜 (5610LV 型, 日本电子公司) 观察 BMI 树脂微球的形态和粒径. 用激光粒度分析仪 (LS800, 欧美克公司) 对 BMI 树脂微球粒径及粒度分布进行检测. 按有关文献^[17]提供的方法, 对所有范围内的粒径分布作了完整计算:

$$D_n = \sum n_i D_i / \sum n_i$$
$$D_w = \sum n_i D_i^4 / \sum n_i D_i^3 \quad \mu = D_w / D_n$$

式中, D_i 为微球粒径; n_i 为粒径为 D_i 的微球数

目; μ 为粒度分布指数.

2 结果与讨论

2.1 聚醚酰亚胺和聚酯酰亚胺主链结构的影响

聚酯酰亚胺 (PEsI-M) 和聚醚酰亚胺 (PEI-M) 具有相同的二胺结构单元, 但是具有不同的二酐结构单元, 将其分别按 15 pbw 的用量与 BMI 单体和 DBA 共混, 固化后用溶剂溶解 PEsI-M 和 PEI-M, 得到 BMI 树脂微球, EsM-15 和 EM-15, 如图 1 所示. BMI 单体和 DBA 与 PEsI-M 共混时, 生成的 EsM-15 微球呈不规则的马铃薯状; 而 BMI 单体和 DBA 与 PEI-M 共混时, 生成的 EM-15 微球接近完整球形, 且表面光滑. 合理的解释是 PEsI-M 含有酯键, T_g 相对较高, 主链刚性相对较大, 它与 BMI 树脂的共混体系的粘度相对较高, 在相分离过程中两相迁移时受到较大限制, 两相界面没有足够的时间重排调整, 导致不规则 BMI 树脂微球; PEI-M 含有醚键, T_g 相对较低, 主链刚性相对较小, 在相分离过程中两相迁移时受到较小限制, 在 BMI 单体完全聚合成为 BMI 树脂之前, 两相界面有充分的时间重排调整, 可以生成表面光滑的 BMI 树脂微球.

用 3 种二元胺合成的 PEI (PEI-P、PEI-M、PEI-A), 按 20 pbw 用量分别与 BMI 单体和 DBA 共混,

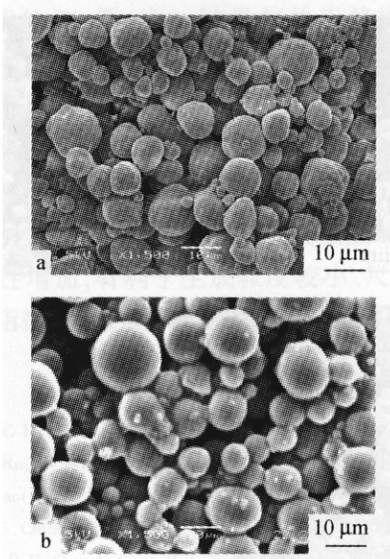


Fig. 1 Effect of the structure of polyimide on morphology of BMI resin microspheres, 15 pbw PI added
a) EsM-15; b) EM-15

制备的 BMI 树脂微球,分别编为 EP-20,EM-20 和 EA-20,如图 2 所示.使用 PEI-P 时,得到 BMI 树脂

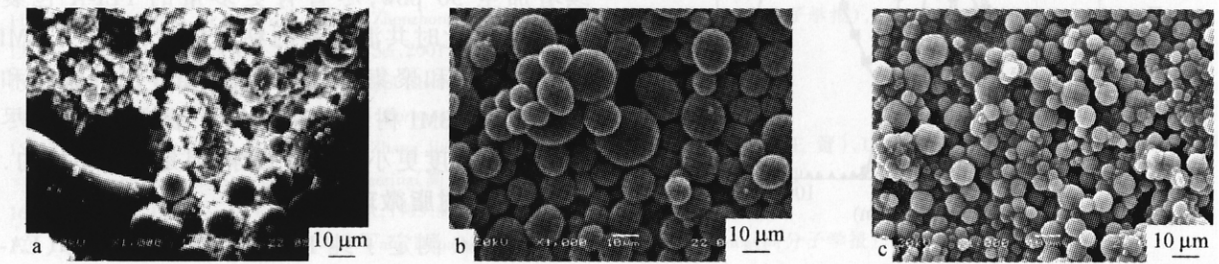


Fig. 2 Effect of the structure of polyetherimide on morphology of BMI resin microspheres, 20 pbw PEI added
a) EP-20; b) EM-20; c) EA-20

2.2 聚醚酰亚胺用量的影响

前面的研究显示,PEI-A 与 BMI 单体和 DBA 共混,可以获得表面光滑、粒径较小的 BMI 树脂微球,有必要进一步考察 PEI-A 用量对 BMI 树脂微球的影响.不同用量的 PEI-A(10 pbw、20 pbw、30 pbw、40 pbw、50 pbw)分别与 BMI 单体和 DBA 共混,得到的 EA-10、EA-20、EA-30、EA-40 和 EA-50 微球的形貌如图 3 所示.从图 3 看出,随着 PEI-A 用量的增加,BMI 树脂微球的粒径减小,呈明显规律.

激光粒度测试结果参见表 3、图 4 和图 5.随 PEI-A 用量增加,BMI 树脂微球粒径减小,粒度分布呈不均匀—均匀—不均匀变化.当 PEI-A 用量在 10 pbw 至 20 pbw 之间时,BMI 树脂微球的粒径受 PEI-A 的用量影响较大,呈速减关系;而 PEI-A 用量在 20 pbw 至 40 pbw 之间时,BMI 树脂微球的

微球的同时,也得到 BMI 树脂絮状物,显然,此条件下的 PEI-P/(BMI 单体 + DBA)共混物体系生成了反转相为主、连续相为辅的微观相结构.使用 PEI-M 和 PEI-A 时,均能得到 BMI 树脂微球,但使用 PEI-A 制得的 BMI 树脂微球呈现更为完整的球状,且粒径较小.PEI/(BMI 单体和 DBA)共混物的相分离过程十分复杂,影响因素涵盖 PEI 的主链结构、体系的相容性、粘度以及相分离时 BMI 树脂析出时的热力学和动力学参数等.在其他成份和条件固定的条件下,PEI 的主链结构、 T_g 和粘度的影响尤显重要.在共混物体系相分离过程中,PEI 的 T_g 高,粘度大,则两相的迁移受到限制.从表 1 看出,按 PEI-P、PEI-M、PEI-A 的顺序,随着主链结构变化,柔顺性增大,特性粘数、分子量和 T_g 都呈递减趋势,对共混物体系相分离过程中两相迁移有利,也有利于两相之间界面的排列调整,导致形成的 BMI 树脂微球形态从无规到有序,且粒径变小,表现出明显规律性.

粒径受 PEI-A 的用量影响较小,略有降低,同时粒度分布变窄.但是当 PEI-A 用量在 50 pbw 时,粒径进一步减少,但粒度分布系数变大.

Table 3 Effects of PEI-A content on BMI resin microsphere particle size and their distribution

Microsphere code	PEI-A content (pbw)	Average particle size (μm)	Particle size distribution index
EA-10	10	73.74	2.052
EA-20	20	7.16	1.947
EA-30	30	4.72	1.762
EA-40	40	3.54	1.248
EA-50	50	3.24	1.261

许多文献报道了热塑性树脂/热固性树脂共混体系的相结构与热塑性树脂的用量有密切的规律性^[13,18,19],同理,用 PEI-A/(BMI 单体 + DBA)共混体系制备 BMI 树脂微球,其粒径及其分布也遵循这一规律.当 PEI-A 用量较低时,例如 10 pbw,

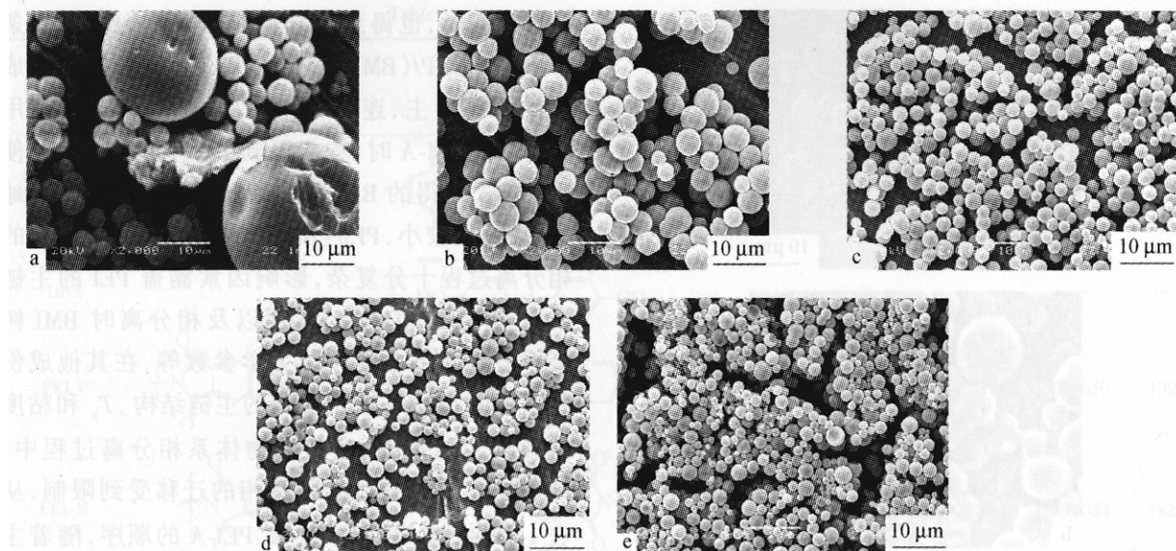


Fig. 3 Effect of PEI-A content on morphology of BMI resin microspheres

a) EA-10; b) EA-20; c) EA-30; d) EA-40; e) EA-50

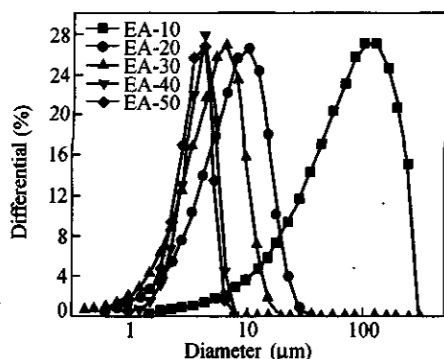


Fig. 4 Effects of PEI-A content on particle size distribution of BMI resin microspheres

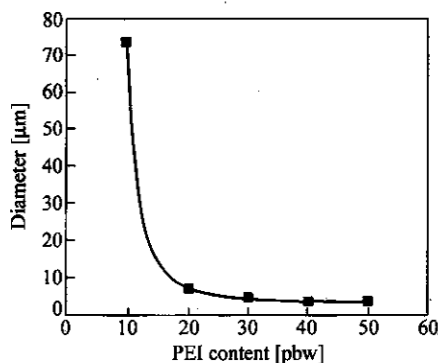


Fig. 5 Effects of PEI-A content on microspheres particle size BMI resin microspheres

尽管此时共混体系的粘度较低,但是 BMI 树脂的含量占绝对优势,PEI-A 不够分配,所以生成的 BMI 树脂富集相微区尺寸不一,导致了尺寸不同的 EA-10 微球.随着 PEI-A 用量增加,例如 20 ~ 40

pbw, PEI-A 体积分数增加,足够包裹 BMI 树脂,生成的 EA-20、EA-30 和 EA-40 微球的粒度减小,同时微球的粒度分布趋于均匀.随着 PEI-A 用量继续增加至 50 pbw,尽管有更多量的 PEI-A 包裹 BMI 树脂,此时共混体系的粘度极高,限制了 BMI 树脂的迁移和聚集,也制约了两相界面的调整和重排,使得 BMI 树脂微球的尺寸被提前锁定,尽管生成了粒度更小 EA-50 微球,但是分布不均匀.

2.3 BMI 树脂微球的 T_g

用 DSC 测定了纯 BMI 树脂和 5 种微球(EA-10、EA-20、EA-30、EA-40 和 EA-50,见表 2)的 T_g ,纯 BMI 树脂的玻璃化温度为 225℃,而 BMI 树脂微球的玻璃化温度在 215 ~ 218℃之间,与 PEI-A 的添加量无关,参见图 6.原因在于凝胶点前的体系高粘度抑止了 PEI-A 分子运动和迁移,导致体系相分离不完全,使得 BMI 树脂富集相中夹带极少量的 PEI-A,故表现为 BMI 树脂微球的 T_g 比纯

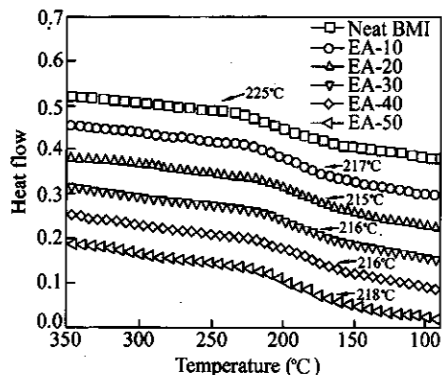


Fig. 6 DSC for bismaleimide resin microspheres with different PEI content

BMI 树脂的 T_g 低. 这一结果与关于热固性树脂/热塑性树脂共混物的相关文献报道吻合.^[12,13]

综上所述, PEI 和 PEsi 主链结构对 BMI 树脂微球的形状有较大影响, 与使用聚酯酰亚胺 (PEsi-M) 相比, 使用聚醚酰亚胺 (PEI-M) 得到更规整的 BMI 树脂微球. 另外, 聚醚酰亚胺 (PEI) 主链的柔顺性增加, 有利于生成粒度较小、尺寸均匀的 BMI 树脂微球. 聚醚酰亚胺用量对 BMI 树脂微球

的粒度及其分布有较大影响, PEI-A 用量从 10 pbw 增加到 40 pbw, BMI 树脂微球粒度减小, 粒度分布指数减小, PEI-A 用量增加到 50 pbw 时, 粒度分布稍许增大. 合成的 BMI 树脂微球的 T_g 约为 215 ~ 218℃, 略低于纯 BMI 树脂的 T_g .

致谢 本研究工作承蒙复旦大学高分子科学系李善君教授指导和帮助, 深表感谢.

REFERENCES

- 1 Chen C H, Lee W C. J Chromatogr A, 2001, 921: 31 ~ 37
- 2 Zhou Ruilin(周瑞林), Yang Yi(杨屹), Yu Shilin(于世林). J Analytical Sci(分析科学报), 2001, 17(6): 480 ~ 482
- 3 Yu Xiao(余晓), Zhao Rui(赵睿), Fang Mei(方梅), Xiong Shaoxiang(熊少祥), Guo Yuhuan(郭予含), Su Tiansheng(苏天升), Liu Guoquan(刘国诠). Chinese J Analytical Chem(分析化学), 2000, 28: 544 ~ 548
- 4 Xiong B H, Shen L, Cong R Z, Wang J D. Chemical J of Chinese Universities, 1999, 20: 263 ~ 266
- 5 Lee W C, Lin C C, Ruaan R C, Hsu K Y. J Chromatogr A, 1995, 704: 307 ~ 314
- 6 Su Tiansheng(苏天升), Deng Qiang(邓强), Li Shigui(李世贵). Huaxue Tongbao(化学通报), 1993, (3): 50 ~ 51
- 7 Li Y L, Sun Y, Hu Z D. Chinese J Chromatogr, 1997, 15: 114 ~ 117
- 8 Saito R, Ni X Y, Ichimura A, Ishizu K. J Appl Polym Sci, 1998, 69(2): 211 ~ 216
- 9 Omi S, Kaneko K, Takesue M, Tsujimura H, Satoh A, Iso M. J Appl Polym Sci, 1994, 51(7): 1239 ~ 1249
- 10 Yang Zhenzhong(杨振忠), Xu Yuanze(许元泽), Yu Hao(俞浩), Zhao Delu(赵得禄). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (1): 199 ~ 120
- 11 Qui Dong(邱东), Li Jun(李君), Yang Zhenzhong(杨振忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5): 699 ~ 702
- 12 Jin J Y, Cui J, Tang X L. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 350 ~ 358
- 13 Luo Y, Li S. J Macromol Sci Pure and Appl Chem, 2002, 39: 825 ~ 836
- 14 Iijima T, Hirano M, Fukuda W, Tomoi M. European Polym J, 1993, 29(11): 1399 ~ 1406
- 15 Yin Jie(印杰), Xu Hongjie(徐宏杰), Zhang Jiao(张娇), Cao Ming(曹鸣), Wang Lei(王蕾), Li Qinghua(李庆华), Zhu Zikang(朱子康). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, 15: 18 ~ 20
- 16 Langsam M, Burgoyne W F. J P S Part A, 1993, 909 ~ 921
- 17 Hu Jie(胡杰), Liu Bailing(刘百玲), Wang Diqiang(汪地强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 540 ~ 543
- 18 Mimura K, Ito H, Fujioka H. Polymer, 2000, 41: 4451 ~ 4459
- 19 Merfeld G D, Yeager G W, Chao H S, Singh N. Polymer, 2003, 44: 4981 ~ 4992

PREPARATION OF BISMALEIMIDE RESIN MICROSPHERES BY REACTION-INDUCED PHASE SEPARATION

LUO Yan, LI Changyuan, CHENG Jun

(Research Center of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004)

Abstract Monodispersed bismaleimide resin microspheres with diameter of 3 μm were prepared by chemically induced phase separation in polyetherimide and bismaleimide resin blends. The morphology of bismaleimide resin microspheres was investigated by SEM, and BMI resin microsphere particle sizes and their distribution were characterized by LPS. The results showed that the morphology of bismaleimide resin microspheres has evident relations with the structure of the used polyetherimide and polyesterimide. With increase of polyetherimide content, the microsphere size decreased, but the size distribution variation showed a wide-narrow-wide process. The DSC measurements showed that T_g of bismaleimide resin microspheres was 215 ~ 218℃ slightly lower than that of the neat bismaleimide resin.

Key words Bismaleimide resin, Microspheres, Preparation