

·研究简报·

漆酚醛胺聚合物多孔膜的制备^{*}

徐艳莲 林金火 胡炳环^{**}

(福建师范大学化学与材料学院 福建省高分子材料重点实验室 福州 350007)

摘 要 以漆酚醛胺聚合物(UFDP)为成膜材料,利用水辅助自组装的固体基板展开法和水面展开法制备了漆酚醛胺聚合物多孔膜.研究了在静态(即不在聚合物表面吹扫氮气)高湿度环境下聚合物溶液浓度、环境湿度和固体基板等因素对多孔膜形貌的影响.结果表明,水面展开法更有利于形成单层的多孔膜而固体基板展开法得到的是多层的多孔膜.当 UFDP 聚合物浓度为 6.0 mg/mL,环境相对湿度为 90% 时,用水面展开法制得的单层多孔膜的孔径分布较均匀.

关键词 漆酚醛胺聚合物, 多孔膜, 水辅助自组装

有序多孔结构薄膜在化学、生物、生命科学及材料技术方面具有广泛应用前景,例如可以用于催化及载体、生物培养基材、分离或吸附介质、光子晶体等诸多方面,因此已成为人们的研究热点之一^[1~6].虽然现在已有多种技术可用于有序多孔膜的制备,但这些技术需要昂贵、精细的设备,操作上也较为复杂.水辅助自组合法^[7](water-assisted fabrication method)是 1994 年法国 Francois 研究小组首次提出的,即在高湿度的条件下,以冷凝水滴为模板,在固体基片上制备聚合物有序蜂窝状微孔结构薄膜.这种方法易于形成规则有序蜂窝状多孔薄膜,实验条件温和,室温下即可完成,已成功用于制备多种聚合物多孔膜.目前采用此方法制备蜂窝状微孔结构的聚合物大多需要经过特殊设计合成的棒-线嵌段共聚物,双亲性嵌段、两亲性共聚物、星状聚合物、梳形聚合物等^[8~13],并且制备过程需在聚合物溶液表面吹扫高湿度的氮气,所形成的聚合物多孔膜形貌受到高湿度的氮气流速和流量的影响.因此在一定程度上限制了这种技术的应用.

关于生漆的多孔膜至今尚鲜见研究报道.本文以不需经过特殊设计合成的漆酚醛胺聚合物为膜材质,在静态高湿度环境下制备不同孔结构的多孔膜.通过扫描电子显微镜(SEM)观察多孔膜的形貌,探讨环境湿度和聚合物浓度等因素对多孔膜形貌的影响.由于漆酚基聚合物^[14~16]具有优良的耐热、耐强酸、耐强碱等特性,以其为材料制

备的多孔膜也将会具有同样的优良特性.本研究拟将我国资源丰富的、几千年来一直作为涂料应用的生漆制备成为高分子功能材料,使生漆的独特性能得到充分利用.

1 试剂与实验仪器

生漆,湖北毛坝漆,购自西安生漆涂料研究所,经酒精法提取漆酚,备用.甲醛,二亚乙烯基三胺,二甲苯和三氯甲烷等均为化学纯.湿度计为北京市亚光仪器有限责任公司生产.

2 漆酚醛胺聚合物(简记为 UFDP)多孔膜的制备及表征

2.1 参考文献[17]的方法合成漆酚醛胺聚合物(UFDP) 按漆酚:甲醛:二亚乙烯基三胺摩尔比为 1:1:1 的比例计量,先将含 50% 的漆酚二甲苯溶液和甲醛加入附有搅拌器、温度计和回流冷凝器的三口烧瓶中,搅拌加热至 80~90℃,反应 60 min.然后逐滴加入计算量的二亚乙烯基三胺,升温回流 20 min 后,停止反应降至室温,制得 UFDP,其 $M_w = 3.8 \times 10^4$,分子量分布系数为 1.17.

2.2 水面展开法 参考文献[18]的方法制备 UFDP 多孔膜.用微量进样器向预先装有蒸馏水的培养皿中加入 20 μ L 的 UFDP 三氯甲烷溶液,聚合物溶液在水面上铺展形成一层聚合物膜.在一定的高湿条件下再用微量进样器加入不同浓度不同量的聚合物溶液,待溶剂挥发后即可形成 UFDP 多孔膜.用洁净的载玻片取出,自然干燥后喷金,通过 JEOL-6380LV 扫描电子显微镜观察其形貌.

^{*} 2007-10-16 收稿,2008-01-15 修稿.国家自然科学基金(基金号 50473063)和教育部博士资金(基金号 20050394001)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: hubin@21cn.com

2.3 固体基板展开法 在室温、高湿条件下,用微量进样器将不同浓度的 UFDP 氯仿溶液分别滴加到洁净的云母片和玻璃基板上,待有机溶剂及水挥发完毕后,在基板上留下多层蜂窝状结构薄膜.通过 JEOL-6380LV 扫描电子显微镜观察其形貌.

3 结果

前期实验表明,在静态(即不在聚合物溶液表面吹扫高湿度的氮气)高湿度环境下制备具有规则结构的多孔膜,聚合物溶液浓度和环境湿度是影响多孔膜形貌的主要因素,本文主要讨论这两个因素对 UFDP 多孔膜形貌的影响.

图 1 是不同浓度的 UFDP 三氯甲烷溶液在相

对湿度为 90% 条件下,用水面铺展法制备的多孔膜的表面电镜图.从图 1 可看出,不同浓度的聚合物溶液都形成了多孔膜,但其孔径大小及分布有所不同.当聚合物溶液浓度比较大时,小孔的数量较多且孔径大小差别比较大,见图 1(a)和(b).随着聚合物溶液浓度减小,小孔的数量减少且孔径较均匀,见图 1(d)和(e).这表明在相同的湿度条件下,所得到的多孔膜的形貌受聚合物溶液浓度的影响.当聚合物溶液浓度较大时,每个小水滴的表面将会凝聚更多的漆酚醛胺聚合物分子,从而抑制了水滴的进一步成长,因此得到的膜的小孔数量较多.

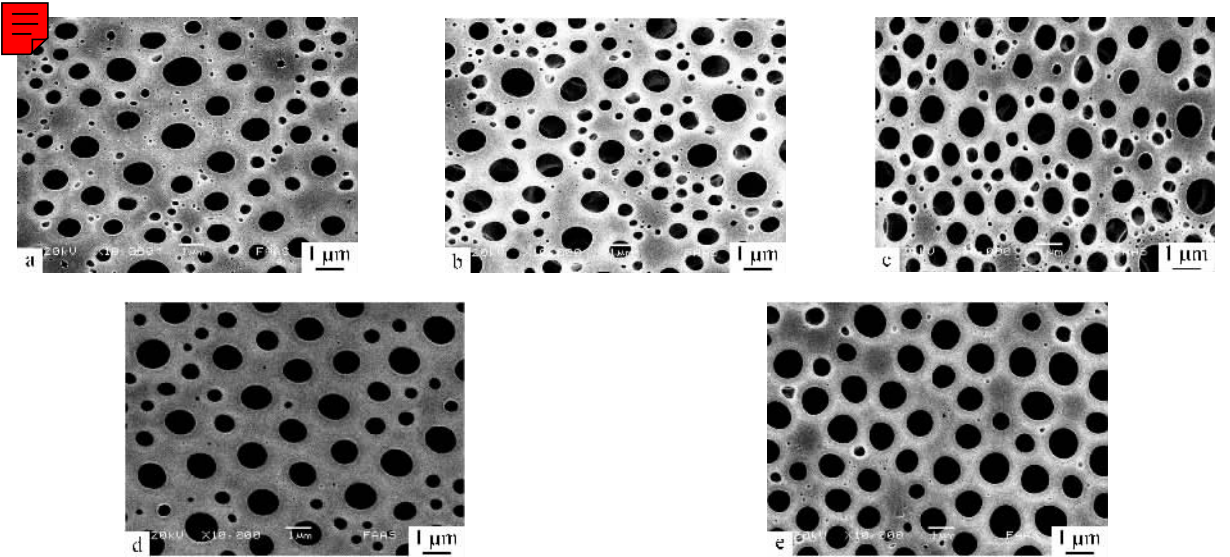


图 1 SEM images of porous membranes under the following conditions
Concentration of the solution :a) 15 mg/mL ; b) 12 mg/mL ; c) 9 mg/mL ; d) 6 mg/mL ; e) 3 mg/mL ; Temperature :room temperature ; Relative humidity 90% ; Spreading volume :10 μ L

图 2 为 6 mg/mL 的 UFDP 的三氯甲烷溶液在不同湿度环境中,用水面铺展法制备的多孔膜的表面电镜图.由图 2 可见,UFDP 虽然在不同湿度环境中都形成多孔结构,但其膜形貌差别较大.当环境湿度比较小时,用相同浓度的聚合物溶液制备得到的多孔膜的孔密度低,且孔径较小(约 300 ~ 600 nm),见图 2(a).随着环境湿度的增大,所得到的膜的孔密度增大,孔径也有所增大(约 1

μ m),且排列更规则.这是由于相对湿度较低时,水密度低导致形成多孔膜所必须的模板(小水滴)的数量较少,形成的孔也就较少.同时,环境湿度较低时,环境中没有足够的水分子继续沉积到已形成的小水滴上,因而抑制了水滴的进一步增大,所以形成的孔较小.从图 2(a)、(b)中可观察到许多即将形成但又没有完全形成孔的情况可说明环境湿度对规则多孔膜的形起重要作用.

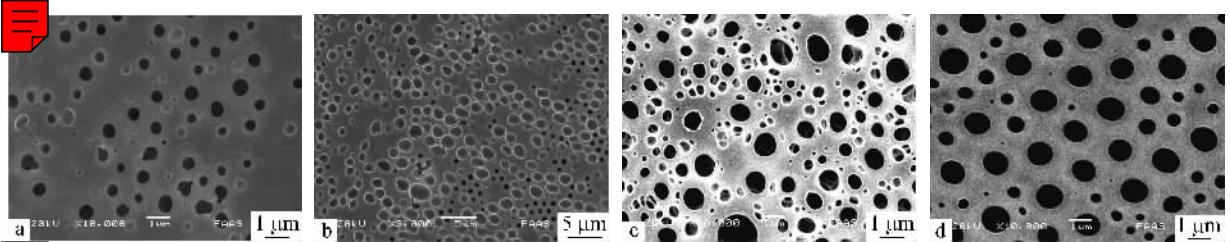


图 2 SEM images of porous membranes under the following conditions
Relative humidity :a) 75% ; b) 80% ; c) 85% ; d) 90% ; Temperature :room temperature ; Solution concentration 6mg/mL ; Spreading volume :10 μ L

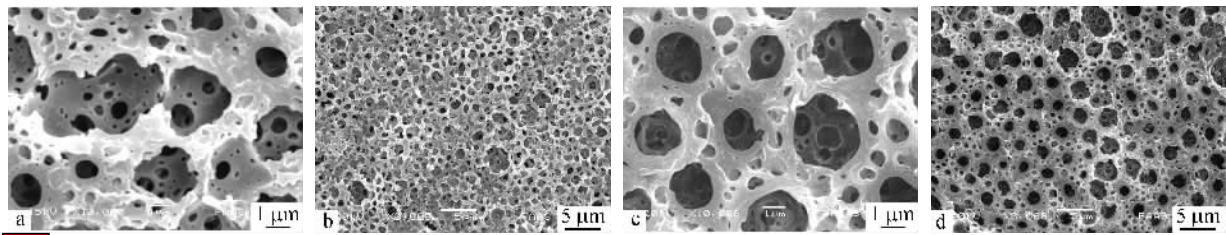


图 3 SEM images of porous membranes of prepared on different substrate
a),b) Mica ; c),d) Clean glass ; Temperature : room temperature ; Relative humidity : 90% ; Solution concentration 6 mg/mL ; Spreading volume :10 μ L

将 10 μ L 6 mg/mL 的 UFDP 三氯甲烷溶液,在相对湿度为 90% 的环境中浇铸在云母片和玻璃基板上,当溶剂 CHCl_3 完全挥发后,得到了具有多层结构的多孔膜,其扫描电镜图见图 3. 由图 3 可见,固体基板展开法得到的多孔膜形貌与水面展开法得到的不同. 固体基板展开法得到的是多层

的多孔膜,表面的孔有两种孔径分布,大孔约 2 μ m,小孔约 0.5 μ m,内部的孔径大小为 0.2 ~ 1 μ m. 与云母片相比,在洁净玻璃片上得到的多孔膜的规整性更好. 固体基板展开法与水面展开法得到的多孔膜形貌不同,其形成机理有待进一步深入研究.

REFERENCES

1 Jiang P,Hwang K S,Mittleman D M,Bertone J F,Colvin V L. J Am Chem Soc,1999,121(50) :11630 ~ 11637
2 Shimomura M. Prog Polym Sci,1993,18(2) :295 ~ 339
3 Wijnhoven J E G J,Vos W L. Science,1998,281 :802 ~ 804
4 Deleuze H,Schultze X,Sherrington D C. Polymer,1998,39(24) :6109 ~ 6114
5 Kramer E,Forster S,Goltner C,Antoniotti M. Langmuir,1998,14(8) :2027 ~ 2031
6 Ha J M,Wolf J H,Hillmyer M A,Ward M D. J Am Chem Soc,2004,126(11) :3382 ~ 3383
7 Widawski G,Rawiso B,Francois B. Nature,1994,369 :387 ~ 389
8 Cheng C X,Tian Y,Shi Y Q,Tang R P,Xi F. Langmuir,2005,21(14) :6576 ~ 6581
9 Yabu H,Takebayashi M,Tanaka M,Shimomura M. Langmuir,2005,21,3235 ~ 3237
10 Qu Gang(屈刚),Jiang Fusong(姜复松),Zhang Shuyan(张姝妍). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(6) :541 ~ 547
11 Maruyama N,Koito T,Nishida J,Sawadaishi T,Cieren X,Ijiro K,Karthauss O,Shimomura M. Thin Solid Films,1998,327-329 :854 ~ 856
12 Karthauss O,Maruyama N,Cieren X,Shimomura M,Hasegawa H,Hashimoto T. Langmuir,2000,16(15) :6071 ~ 6076
13 Li Z,Zhao W,Liu Y,Rafailovich M H,Sokolov J,Khougaz K,Eisenberg A,Lennox R B,Krausch G. J Am Chem Soc,1996,118(44) :10892 ~ 10893
14 Xu Yanlian(徐艳莲),Hu Binghuan(胡炳环),Lin Jinhua(林金火). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(6) :825 ~ 828
15 Xu Yanlian(徐艳莲),Hu Binghuan(胡炳环),Lin Jinhua(林金火). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(3) :257 ~ 261
16 Hu Binghuan(胡炳环),Chen Wending(陈文定). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1996,(3) :278 ~ 283
17 Yang Zhu(杨珠),Deng Feng(邓丰),Lin Jinhua(林金火). Journal of Chinese Lacquer(中国生漆),2006,(2) :1 ~ 5
18 Nishikawa T,Ookura R,Nishida J,Arai K,Hayashi J,Kurono N,Sawadaishi T,Hara M,Shimomura M. Langmuir,2002,18(15) :5734 ~ 5740

FABRICATION OF MICROPOROUS FILMS OF URUSHIOL-FORMALDEHYDE DIETHYLENETRIAMINE POLYMER

XU Yanlian, LIN Jinhua, HU Binghuan

(College of Chemistry and Materials, Fujian Polymer Materials Key Laboratory of Fujian Province, Fuzhou 350007)

Abstract Micropatterned thin films have received increased interest in the past few years for use in chemistry and life sciences. Although they can be prepared either by conventional lithography¹ or by soft lithography, but most of the methods require expensive and delicate equipment which limits their applications in some areas to a certain degree. A variety of polymers have been reported to be able to form ordered microporous films by water-assisted fabrication. But most of these polymers, include linear homopolymers, rod-coil or coil-coil block copolymers, star-like homopolymers or copolymers, *et al.* were synthesized under special design. Therefore, it is still desirable to develop simple techniques to prepare micropatterned polymer films.

Chinese lacquer is a natural polymeric material and has been utilized as a coating material and adhesive since ancient times. Lacquer films have excellent anti-bacterial, waterproof, heatproof, anti-abrasive and anticorrosive properties. Nowadays, there is no literature about microporous lacquer films. In this paper, microporous films were fabricated from synthesized urushiol-formaldehyde diethylenetriamine polymer (UFDP) by “on-solid surface spreading” method and “on-water spreading” method. This is the first report of the two methods to produce micropatterned thin films from UFDP by water-assisted fabrication. Meanwhile, no blow airflow on polymer surface was used.

The comparison of the two methods indicated that microporous films with monolayer can be fabricated by spreading on water but with multilayer by spreading on solid. Furthermore, several influencing factors on the formation of the microporous films and the different morphologies, such as the concentration of the polymer solution and the relative humidity in the atmosphere and the substrates, were investigated. The results showed that water surface as a spreading substrate was suitable to form orderly porous films for such a polymer. The monolayer film with a relative uniform pore size distribution could be formed from the polymer with concentration of 6.0 mg/mL at the relative humidity of 90% and room temperature using a water surface.

Keywords Urushiol-formaldehyde diethylenetriamine polymer, Microporous film, Water-assisted fabrication