

·研究简报·

反相非水乳液法制备聚酰亚胺微球^{*}

卢建军^{**} 赵晓博 刘妙青

(太原理工大学煤科学与技术重点实验室 太原 030024)

摘 要 在 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) / Pluronic-F127、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) / 液体石蜡 (LP) 反相非水乳液体系中,以均苯四甲酸二酐 (PMDA) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 为单体合成聚酰胺酸 (PAA),采用吡啶/乙酸酐脱水剂,对 PAA 化学酰亚胺化,并进一步热酰亚胺化,制得 PI 耐热微球.产物通过红外、热重、扫描电镜表征.结果表明,较高的固含量和良好的乳液分散性有利于 PI 微球的形成;反相非水乳液体系稳定的配比条件是, $V_{\text{DMF}}:V_{\text{LP}}$ 为 1:4, $M_{\text{F127}}:M_{\text{SDBS}}$ 为 3:2,乳化剂用量为 9 wt%;在此配比条件下,当固含量为 20%,热酰亚胺化温度不高于 330℃ 时,可制得分散良好、球形规整、高热稳定性的 PI 微球,其粒径约为 10 μm .

关键词 反相非水乳液,聚酰亚胺,微球

由聚酰亚胺 (PI) 制备的聚合物微球可以有效克服传统聚合物微球在耐热、耐磨等方面性能的不足. Asao^[1] 和 Morita 等^[2] 分别采用沉淀聚合法,以二胺和二酐为单体,利用单体和聚合物在混合溶剂中溶解度参数的差异,经沉淀得到聚酰胺酸 (PAA) 微球,并进一步酰亚胺化生成 PI 微球,但存在 PAA 酰亚胺化过程易导致 PI 微球粘联和粒径较难调控的问题^[3]. 蒋远媛等^[4] 等采用分散聚合法,以聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,将沉淀剂加入到前躯体 PAA 溶液中得到了 PAA 微球,然后对其化学酰亚胺化,最终制得 PI 微球,所用沉淀剂醇或水易造成聚酰胺酸醇解或水解,影响材料性能^[5]. 另有通过二酐与醇反应得到二酐二酯中间体,再进一步与二胺反应得到 PI 微球的报道^[6],该法途径复杂,微球粘联,且粒径分布不均.

本文采用反相非水乳液反应体系,在 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 为分散相,液体石蜡 (LP) 为连续相,高分子表面活性剂 Pluronic-F127 和阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 为乳化剂配制的反相非水乳液中,以二酐和二胺合成聚酰胺酸,经过化学酰亚胺化沉淀出 PI 微球,避免了微球间的粘联和水解对材料性能的影响,所制备的 PI 微球分散性良好,粒径均一.

1 原料与仪器

均苯四甲酸二酐 (PMDA),4,4'-二氨基二苯醚

(ODA),AR,上海阿拉丁试剂;液体石蜡 (LP), N,N -二甲基甲酰胺 (DMF),AR,天津科密欧试剂;十二烷基苯磺酸钠 (SDBS),吡啶,乙酸酐,AR,南京化学试剂;Pluronic-F127 $[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101} \cdot (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{56} \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}\text{H}]$,AR,德国 BASF.

FTS-165 红外光谱仪对 PI 样品进行结构表征,KBr 压片;DSC204 热分析仪对 PI 样品进行热性能表征, N_2 气氛,升温速率 10 K/min;DMRX 偏光显微镜对乳液进行状态观测,放大倍数 800;JEOLJSM-6700F 扫描电镜对 PI 样品进行形貌、粒径及分布观测,加速电压 15 kV/min.

2 PI 微球的制备

常温下,将一定量的 ODA 溶于 10 mL DMF 中;按比例称取 F127 和 SDBS,超声条件下分散于 LP 中;将上述 DMF 溶液与 LP 溶液混合均匀,形成稳定的反相非水乳液.按 ODA:PMDA 摩尔比 1:1.02 称取 PMDA,在电磁搅拌和 N_2 保护下,以“饥饿加料法”加入上述反相非水乳液中,聚合得到 PAA 乳液.加入过量的吡啶/乙酸酐 (摩尔比为 1) 混合溶液,对 PAA 化学酰亚胺化,沉淀出 PI 微球.PI 微球经离心分离,并在高温下热处理使酰亚胺化完全.

3 反相非水乳液的配置

设定了 3 个因素,分散相 DMF 和连续相 LP 的体积配比 $V_{\text{DMF}}:V_{\text{LP}}$,乳化剂 F127 和 SDBS 的质

^{*} 2010-03-24 收稿,2010-06-27 修稿;国家重点基础研究计划 (973 计划,项目号 2005CB221204) 资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: lujianjun@tyut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.10073

量配比 $M_{F127} : M_{SDBS}$, 乳化剂在体系中的含量, 进行实验观测. 结果表明, 在条件 $V_{DMF} : V_{LP}$ 为 1:4、 $M_{F127} : M_{SDBS}$ 为 3:2、乳化剂含量为 9 wt% (条件 I), 和 $V_{DMF} : V_{LP}$ 为 1:3、 $M_{F127} : M_{SDBS}$ 为 3:1、乳化剂含量为 9 wt% (条件 II) 下配置的反相非水乳液较为稳定, 分散性良好, 在转速 3000 r/min 下离心 15 min

未出现分层, 并在室温下静置 48 h 体系也未出现转相或絮凝. 这两种条件下配置的反相非水乳液经偏光显微镜观测, 乳液中液滴均匀, 流动规律, 且条件 I 比条件 II 分散相液滴界面更清晰, 形貌更规整. 如图 1 所示.

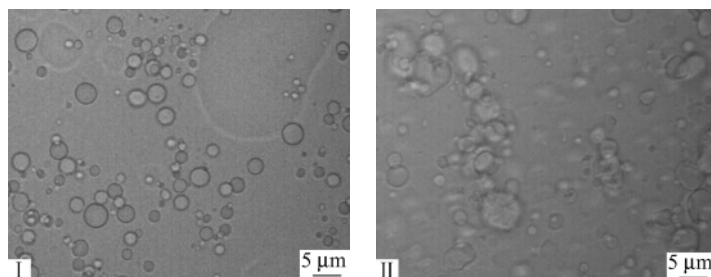


Fig. 1 The polarized microscope photos of non-aqueous inverse emulsion

I) $V_{DMF} : V_{LP} = 1:4$, $M_{F127} : M_{SDBS} = 3:2$, the content of emulsifiers = 9 wt %;

II) $V_{DMF} : V_{LP} = 1:3$, $M_{F127} : M_{SDBS} = 3:1$, the content of emulsifiers = 9 wt %

4 固含量对微球形貌的影响

反应体系中单体加入量 (固含量) 将影响最终产物 PI 微球的成球效果. 在条件 I 和条件 II 两种反相非水乳液体系中, 设定固含量为 8%、15%、20% 分别制备 PI 微球, 经 SEM 观测, 如图 2 所示. 当固含量为 8% 时, 产物分散不良、形状不规则、大小分布不均; 当固含量提高至 15% 时, 产物分散良好、初步呈现微球状形貌, 但球形不完整, 粒径约为 10 μm; 当固含量继续升高至 20% 时, 产物分散良好、球形规整均一, 粒径约为 10

μm. 条件 I 比条件 II 所制备的 PI 微球形貌更加规整. 固含量较低时, 分散相液滴中所形成的聚合物链段活动范围大, 在化学酰亚胺化及沉淀成球过程中, 较难聚集成核, 得不到形貌良好的微球. 条件 I 体系 $V_{DMF} : V_{LP}$ (1:4) 低于条件 II 体系 (1:3), 使分散相中固含量相对较高, 有利于成核, 且条件 I 分散相液滴界面更清晰, 使所制备的 PI 微球形貌更规整. 因此, 较高的固含量和良好的乳液分散性有利于微球的形成.

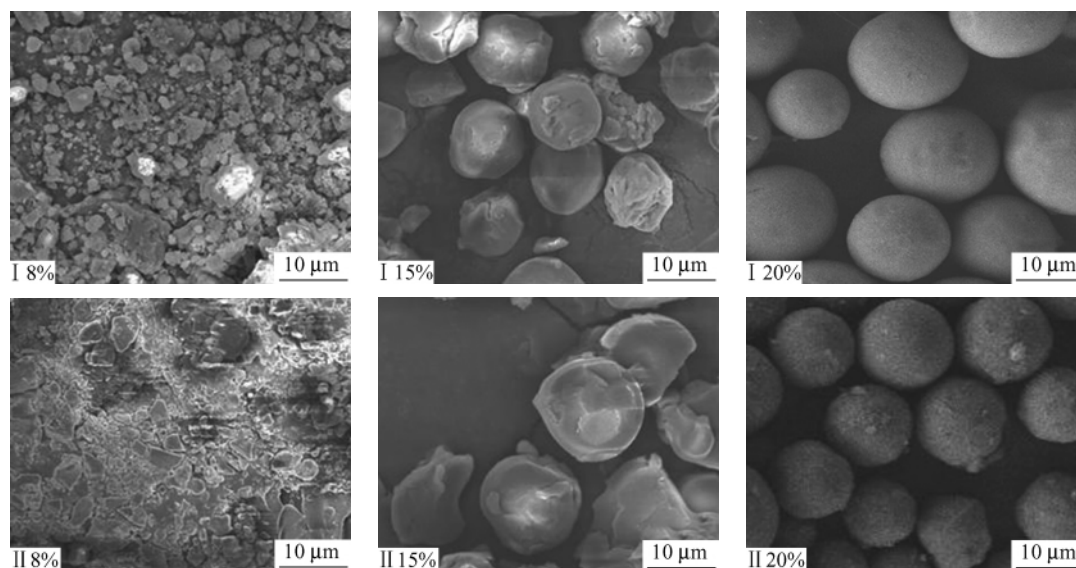


Fig. 2 The SEM photos of PI microspheres prepared with different solid contents

I) $V_{DMF} : V_{LP} = 1:4$, $M_{F127} : M_{SDBS} = 3:2$, the content of emulsifiers = 9 wt %;

II) $V_{DMF} : V_{LP} = 1:3$, $M_{F127} : M_{SDBS} = 3:1$, the content of emulsifiers = 9 wt %

5 热酰亚胺化对微球形貌的影响

化学酰亚胺化不能使 PAA 完全转化为 PI^[7], 需进行热处理使酰亚胺化完全. 选定反相非水乳液配制条件 I 和固含量 20% 的样品, 分别在 280、330、360℃ 热酰亚胺化, 恒温 2 h, 所得 PI 微球经 SEM 观测, 如图 3 所示. 在 280℃ 下热酰亚胺化得到的 PI 微球形貌完整、分散性良好; 而热酰亚胺

化温度为 330℃ 时, 少量微球表面出现塌陷、破碎; 当热酰亚胺化温度达到 360℃ 时, 微球之间出现粘连. 提高热酰亚胺化温度使酰亚胺反应活性增强, 到一定极限时将突破化学酰亚胺化及沉淀过程所形成的微球形态, 造成 PI 微球粘连. 因此, PI 微球的热酰亚胺化温度应不高于 330℃.

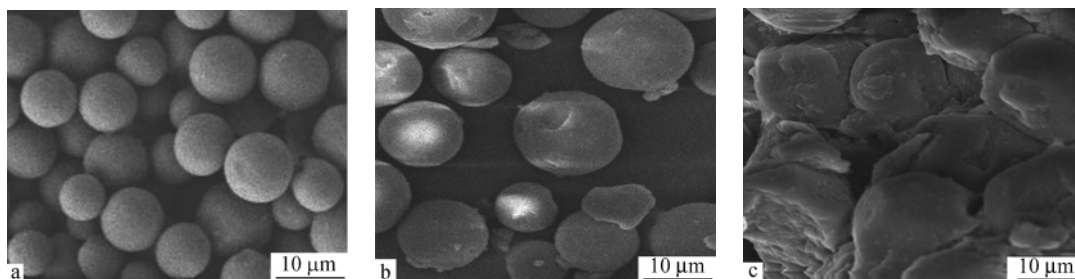


Fig. 3 The SEM photos of PI microspheres imidized in different temperatures
a) 280℃; b) 330℃; c) 360℃

6 产物表征

图 4 为反相非水乳液配制条件 I、固含量 20%、280℃ 热酰亚胺化后所得 PI 及单体的红外光谱图. PI 的红外曲线中 1780 cm^{-1} 和 1714 cm^{-1} 的 C=O 不对称和对称伸展峰, 721 cm^{-1} 的 C=O 弯曲吸收峰以及 1364 cm^{-1} 的 C—N 伸展峰, 证实了芳香酰亚胺基团的存在. 与单体 PMDA 和 ODA 的红外曲线相比较, PI 的红外曲线上无 1859 cm^{-1} 酞的特征峰, 但仍保留了胺在 1126 cm^{-1} 苯环间醚键的特征峰. 表明酰亚胺化已基本完成. 同时未见 2580 cm^{-1} 处 F127 的 C—H 吸收峰, 和 1220 cm^{-1} 处 SDBS 的 SO_4^{2-} 特征峰, 说明乳化剂已基本脱除.

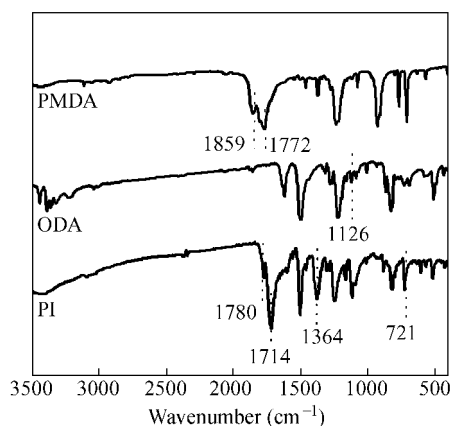


Fig. 4 FTIR spectra of PI, PMDA and ODA

图 5 为反相非水乳液配制条件 I、固含量 20%、280℃ 热酰亚胺化后所得 PI 的热重曲线. 样

品在升温至 400℃ 以前未见失重, 说明 PI 微球具有较高的热稳定性, 同时表明热酰亚胺化过程中乳化剂已完全脱除. 样品在升温至 400℃ 以后逐渐开始失重, 直至 800℃ 后失重变缓, 主要的失重源自 PI 分子中稳定性相对较差的酰亚胺环降解释放出的 CO^[8].

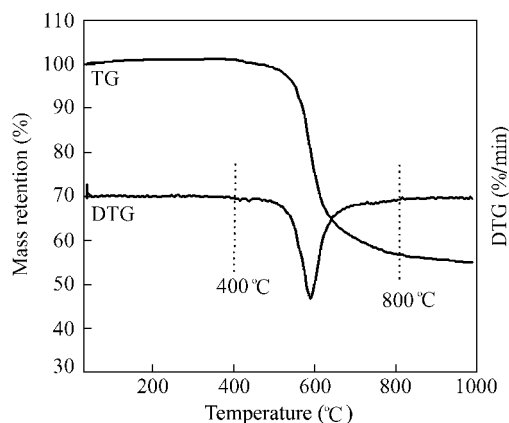


Fig. 5 TG/DTG curves of PI microspheres

7 结论

(1) 反相非水乳液法是一种适用于制备 PI 耐热微球的新方法, 可克服沉淀聚合法和分散聚合法酰亚胺化导致微球粘连、微球粒径难调控、PAA 醇解或水解等问题; (2) 反相非水乳液体系稳定的配比条件是, $V_{\text{DMF}}:V_{\text{LP}}$ 为 1:4, $M_{\text{F127}}:M_{\text{SDBS}}$ 为 3:2, 乳化剂用量为 9 wt%; (3) 较高的固含量和良好的乳液分散性有利于 PI 微球的形成; (4) 在上述反相非水乳液条件下, 当固含量为 20%, 热

酰亚胺化温度不高于 330℃ 时,可制得分散良好、 径约为 10 μm.
球形规整、粒径均一、高热稳定性的 PI 微球,其粒

REFERENCES

- 1 Asao K,Saito H. US patent,B1,6187899. 2001-02-13
- 2 Morita H,Onishi H,Kimoto M,Yayoi Y,Saito H,Asao K. CN Patent,A,1340554. 2002-03-20
- 3 Ma Guanghui (马光辉),Su Zhiguo (苏志国). Ploymer microspheres(高分子微球). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005. 60 ~ 74
- 4 Jiang Yuanyuan(蒋远媛),Que Zhengbo(阙正波),Wang Xiaodong(王晓东),Huang Pei(黄培). Chem J Chinese Universities(高等化学学报),2008,29(10):2091 ~ 2095
- 5 Andrew M,Nick J,Yao L,David K. Macromolecules,2002,35(7):2784 ~ 2798
- 6 Weiser E S,Clair T S,Echigo Y,Kaneshiro H. US patent,C08j,6084000. 2000-07-04
- 7 Ding Mengxian(丁孟贤). Polyimides Chemistry-Relationship Between Structure and Properties and Materials(聚酰亚胺—化学、结构与性能的关系及材料). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),1998. 49 ~ 69
- 8 Adrova N A,Bessonov M I,Laius L A,Rudakov A P. Polyimides-A New Class of Thermally Stable Polymers. California:Technomic Publishing Co,1979. 54 ~ 80

PREPARATION OF POLYIMIDE MICROSPHERES IN NON-AQUEOUS INVERSE EMULSION

LU Jianjun, ZHAO Xiaobo, LIU Miaoqing

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

Abstract A method was presented to prepare polyimide microspheres in non-aqueous inverse emulsion. The non-aqueous inverse emulsion was compounded with *N,N*-dimethyl formamide/(pluronic-F127, dodecylbenzenesulf)/liquid paraffin, in which the poly(amic acid) was synthesized with monomers of pyromellitic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether. Then the polyimide particles were precipitated through the chemical imidization using the acetic anhydride/pyridine mixture as dehydrating agent. Ultimately, polyimide particles were completely imidized via thermal imidization. The stability of non-aqueous inverse emulsion were investigated, and the effects of solid content and thermal imidization temperature on the morphology of polyimide microspheres were also discussed. The properties of the product were characterized with FTIR, SEM and TG/DTG. The results showed that it was favorable to form the polyimide microspheres with higher solid content and better emulsion dispersity. The non-aqueous inverse emulsion was optimal when the volume ratio of *N,N*-dimethyl formamide to liquid paraffin was 1:4, the mass ratio of pluronic-F127 to dodecylbenzenesulf was 3:2, and the content of emulsifiers was 9 wt%. In addition, the polyimide particles were well dispersive, spherical and highly thermal stable with a narrow size distribution when the solid content was 20% and the thermal imidization temperature was less than 330℃. The average particle diameter was about 10 μm.

Keywords Non-aqueous inverse emulsion, Polyimide, Microspheres