

单分散耐高温聚酰亚胺微球的制备及性能

沈登雄^{1,2}, 刘金刚¹, 杨士勇^{1*}, 王俊峰²

(1. 中国科学院化学研究所, 高技术材料实验室, 北京 100190; 2. 航天材料及工艺研究所, 结构复合材料研究应用中心, 北京 100076)

摘要:聚酰亚胺(PI)微球因其微纳结构所赋予独特的物理化学性质而受到广泛的关注。本研究采用相反转乳化法实现对 PI 的微球化, 制备的 PI 微球具有单分散特性。研究表明, PI 分子结构中引入疏水基团有利于微球化, 搅拌速度和乳化剂浓度影响 PI 微球的形貌及粒径分布。

关键词:聚酰亚胺; 微球; 单分散; 相反转

引言

常见的聚合物微球如聚苯乙烯、聚丙烯酸、聚乙烯醇等具有较低的耐温等级, 它们的玻璃化转变温度通常低于 200℃。低 T_g 限制这类微球在烯烃催化、食品检测以及微电子等领域中的应用^[1~7]。PI 是一类具有高 T_g 的高分子材料, 将其制备成球状粒子在高技术领域具有重要的应用价值。然而, PI 分子链是经过逐步聚合得到, 且分子链具有较大的刚性, 常规的聚合方法无法制备得具有良好球状形貌且粒径均一的 PI 微球。因此, 探索一条适合制备刚性 PI 微球的方法成为近年来研究的热点。

目前制备 PI 微球的主要方法有再沉淀法、液-液相分离法、悬浮聚合以及物理辅助方法等^[8~16]。这些方法虽然能够制备少量的 PI 微球, 但均存在着不足。再沉淀法虽然能够制备纳米尺寸的 PI 微球, 但是微球间的粘结严重, 并且微球的制备效率低, 单次只能制备微升级的分散液; 液-液相分离法是通过控制结晶性聚酰亚胺的相分离来实现对 PI 微粒子的制备, 但粒子形貌各异, 存在少量的球状晶体。这种方法受限于结晶性聚酰亚胺体系, 结晶条件苛刻。同时, 此类 PI 微粒子一般是通过齐聚物的结晶得到, 所以制备的 PI 微粒子分子量较小。物理辅助方法如微波辅助和静电喷涂等虽然能够获得一定量的 PI 微球, 然而这些方法的制备效率不高且对设备要求较高。因此, 探索一种便捷、高效的 PI 微球制备方法具有重要的意义。

本文将以 3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)和 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFDB)为主要单体, 在分子链中引入不含氟的 2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯(DMBZ), 研究分子结构对 PI 微球化的影响。同时, 系统研究乳化剂浓度以及搅拌速度对 PI 微球形貌、粒径及其分布的影响规律, 同时提出相应的成球机理。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA), 北京波米科技有限公司; 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFDB), 2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯(DMBZ), 江苏常州阳光试剂公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 阿拉丁试剂公司; 异喹啉, Alpha 试剂公司; 甲苯, *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), 北京化工厂。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.014

收稿:2014-10-21; 修回:2014-11-05;

作者简介:沈登雄,男,博士,主要从事高性能聚酰亚胺的合成与性能研究。E-mail: shendx@iccas.ac.cn;

* 通讯联系人:杨士勇, E-mail: shiyang@iccas.ac.cn.

1.2 聚酰亚胺树脂的合成

可溶性聚酰亚胺树脂的合成步骤如图 1 所示。

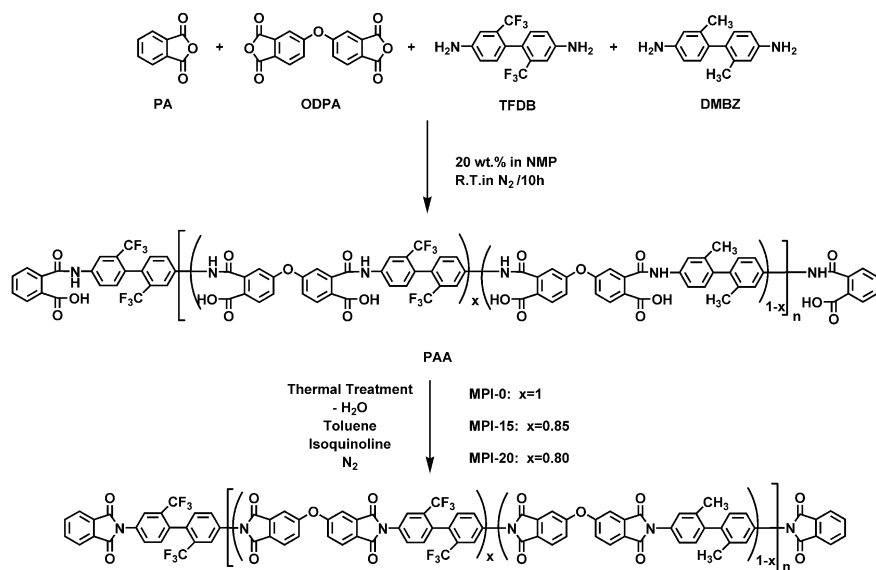


图 1 MPI 系列聚酰亚胺的合成示意图

Figure 1 Synthesis procedure of Polyimides

以 MPI-0 的合成过程为例, MPI-15 和 MPI-20 聚酰亚胺的合成过程类似。在一个配有机机械搅拌、氮气入口、分水器等球形冷凝管的 100mL 三口烧瓶中, 加入 2.4g 的 TFDB 和 10mL NMP。溶解后加入 2.2g 的 ODPA、0.07g 的 PA 以及 8.7mL 的 NMP, 将固含量调整为 20%(wt)。氮气保护, 在室温下搅拌反应 24h。加入 1mL 异喹啉和 20g 甲苯在 180℃ 恒温反应 6h 除去生成的水, 得到酒红色黏稠状液体。抽丝, 得到淡黄色丝状树脂并烘干。

1.3 聚酰亚胺微球的制备方法

称取 PI 树脂 5g 于 150mL 的三口瓶中, 加入 50g 的 DMAc, 搅拌溶解, 得到 PI 树脂溶液。以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为分散剂, 用恒压分液漏斗将其加入到 PI 树脂溶液中。分散剂加入在瓶内无肉眼能观察到的沉析固体, 在瓶内形成油包水乳液; 当 PVP 量超过一定值时, 溶液出现浑浊, 此时为双连续相阶段; 继续加入 PVP, 瓶内液体呈浊状, 此时相反转为水包油分散液。静置, 过滤 PI 粉末。

2 结果与讨论

2.1 MPI 系列聚酰亚胺的结构表征

本研究以 ODPA 为二酐, TFDB/DMBZ 为二胺, 通过高温两步法制备 MPI-0、MPI-15 和 MPI-20 三种不同 DMBZ 含量的 MPI 系列聚酰亚胺。其结构表征如图 2 所示, 图中酰亚胺环的特征吸收峰得到归属, 1723cm⁻¹ 为酰亚胺环上 C=O 的对称伸缩振动峰, 1785cm⁻¹ 为酰亚胺环上 C=O 的不对称的伸缩振动峰, 1381cm⁻¹ 为酰亚胺环上 C—N 键的伸缩振动峰, 720cm⁻¹ 为酰亚胺环上 C=O 的弯曲振动峰。

2.2 MPI 系列聚酰亚胺的热性能

本研究采用 TGA 和 TMA 对 MPI 系列聚酰亚胺的热性能进行评价。TGA 和 TMA 曲线如图 3 所示, 并将数据总结于表 1。

TGA 测试结果表明, MPI 系列聚酰亚胺的 T_5 值在 539~586℃ 范围内, 并随着 DMBZ 量的增加, 分解温度降低。从图 3a 中可以看出, MPI-0 在 580℃ 附近开始分解, MPI-15 和 MPI-20 则出现两次分解。这是由于—CF₃ 中 F 的强吸电子特性使苯环与—CF₃ 中的 C—C 键的键能比苯环与—CH₃ 中的 C—C 键的键能高, 从而使得 MPI-0 具有较高的分解温度, 而 MPI-15、MPI-20 第一阶段的分解可能是由于 DMBZ

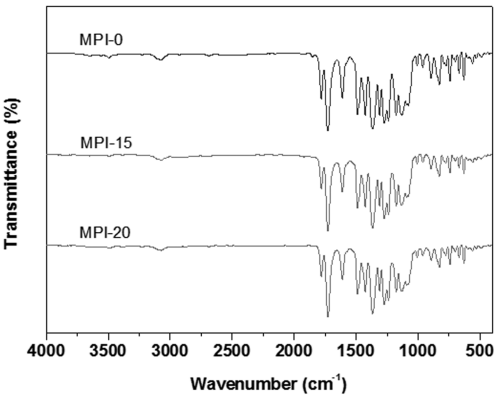
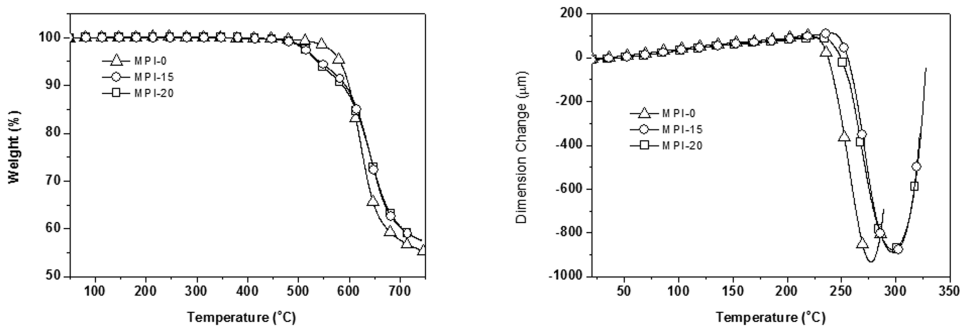


图 2 MPI 系列树脂红外光谱图
Figure 2 FT-IR curves of MPIs



(a)MPI 系列聚酰亚胺的 TGA 曲线(b)MPI 系列聚酰亚胺的 TMA 曲线
图 3 MPI 系列聚酰亚胺的 TGA 与 TMA 曲线
Figure 3 TGA and TMA curves of MPIs

表 1 MPI 系列聚酰亚胺的热性能数据
Table 1 Thermal properties of MPIs

MPI	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$R_w/\%$
MPI-0	280	585	586	600	57.9
MPI-15	294	583	543	593	60.4
MPI-20	299	579	539	588	60.6

注： T_g 、 T_d 、 T_5 、 T_{10} 、 R_w 分别为PI的玻璃化转变温度、热分解的 onset 温度、5%和10%的失重温度以及750℃的残余百分数。

中甲基的脱除,第二阶段才是聚酰亚胺主链的分解。如图 3b 所示,TMA 测试结果表明,MPI 系列聚酰亚胺的 T_g 值在 280~299℃范围内,随着 DMBZ 量的增加 T_g 值增大,这是由于 DMBZ 使得分子链堆砌更为紧密,从而降低 PI 的自由体积,导致 T_g 的升高。

2.3 分子结构对 MPI 微球化的影响

分子结构对 MPI 微球形貌及其分布具有重要影响,如图 4 SEM 图中可以看出。MPI-0 和 MPI-15 可以制备表面光滑、粒径均一的微球。而当 DMBZ 的引入量为 20%时,粒子形貌各异,除了少量球状形貌外,还有粘结的“花生状”粒子。从 SEM 图中还可看出,随着 DMBZ 量的增多,微球的粒径也随着增大,这是由于 DMBZ 结构中甲基的引入能够降低 PI 分子链的疏水性,从而使 PI 分子链的表面能增大,较大的表面能不利于 PI 的微球化。

MPI 系列微球的粒径及其分布采用马尔文粒度分析仪进行测试,粒径分布如图 5。图中可看出 MPI-0 和 MPI-15 微球呈窄分布,分布宽度分别为 0.98 和 1.06,呈现单分散特性。而 MPI-20 的粒径分

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.014

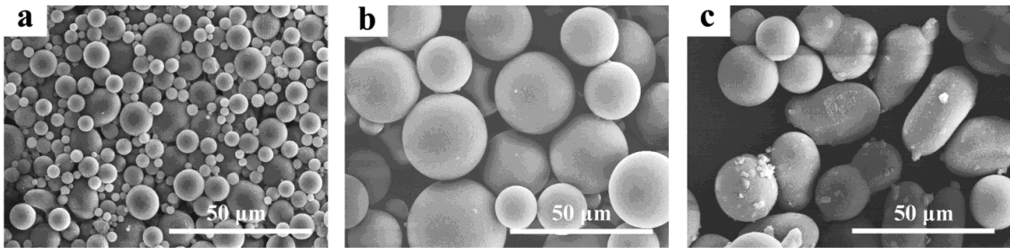


图 4 不同分子结构 MPI 微球的 SEM 图
a:MPI-0;b:MPI-15;c:MPI-20
Figure 4 SEM images of MPI microspheres
a:MPI-0;b:MPI-15;c:MPI-20

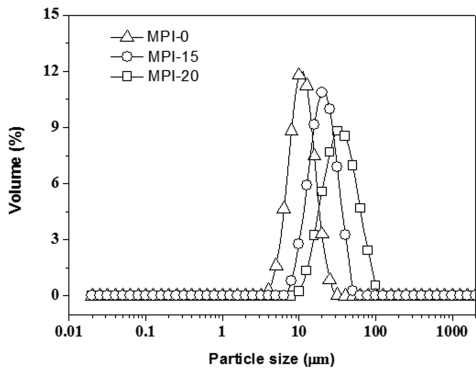


图 5 不同分子结构的 MPI 微球粒径分布图
Figure 5 Particle distributions of MPI microspheres

布较宽，分布宽度为 1.34。MPI-0、MPI-15 和 MPI-20 的粒径($d_{0.5}$)分别为 11.4 μm 、21.6 μm 和 35.9 μm ，甲基的引入使得微球粒径变大，这与扫描电镜结果相符。分子链的疏水性对微球的形貌和粒径及其分布具有重要影响。DMBZ 中—CH₃ 的引入降低 PI 分子链的疏水性，使得 PI 的表面能增加，较大的表面能不利于 PI 的微球化。

2.4 乳化剂浓度对 MPI 微球化的影响

相反转乳化法制备 PI 微球中，乳化剂浓度对微球形貌、粒径及其分布有较大的影响。本研究所使用乳化剂的浓度分别为 10%(wt)、5%(wt)、2.5%(wt)。PVP 浓度对 MPI 微球形貌的影响如图 6 所示，a~c 分别是 MPI-0 在 700rpm，不同 PVP 浓度下微球的形貌，从图中可以看出随着乳化剂浓度的降低，微球形貌由球状形貌向长条状形貌转变。图 6 中 d~f 分别是 MPI-15 在 700rpm，PVP 浓度为 10%(wt)，5%(wt)，2.5%(wt)下制备微球的形貌，从图中可以看出，随着 PVP 浓度的降低，微球形貌也由球状向各种不同形貌的粒子转变，PVP 浓度为 10%(wt)时能够制备粒径均一的 MPI-15 微球，而 PVP 浓度为 2.5%(wt)时制备的 MPI-15 微球粒径较大，分布较宽。乳化剂浓度主要影响相反转乳化过程中油包水的微乳液，在油包水阶段形成的微乳液中，只有当乳化剂浓度超过一定浓度时，乳化剂分子能够锚定在微乳液表面，本研究中乳化剂浓度的临界值为 5%(wt)，当乳化剂浓度降低到 2.5%(wt)时，未有足够多的乳化剂分子锚定于微乳液表面从而使得制备的微球形貌各异。

2.5 搅拌速度对 MPI 微球化的影响

除了乳化剂浓度对微球形貌、粒径及其分布有影响外，搅拌速度也是 PI 微球化的重要影响因素。图 7 给出了搅拌速度对 MPI-0 的影响，从图中可以看出，随着搅拌速度的增大，微球形貌由以条状颗粒为主逐渐向球状形貌转变。搅拌速度为 400rpm 和 500rpm 时制备的粒子除了有球状形貌外还有条状颗粒，而当搅拌速度分别提高到 600rpm 和 700rpm 时，MPI-0 粒子呈现表面光滑，粒径均一球状形貌。从球形

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.014

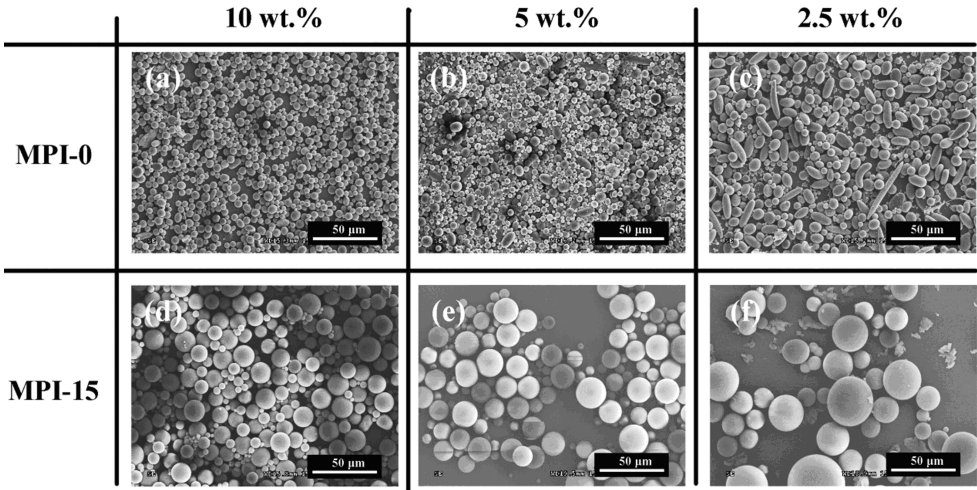


图 6 不同 PVP 浓度 MPI 微球的 SEM 图

Figure 6 SEM images of MPI microspheres under different PVP concentrations

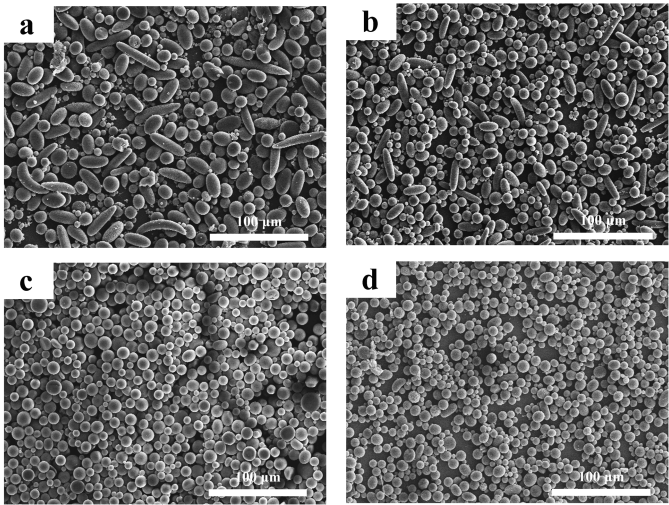


图 7 不同搅拌速度下 MPI-0 微球的 SEM 图

a:400rpm;b:500rpm;c:600rpm;d:700rpm

Figure 7 SEM images of MPI-0 microspheres under different stirring rates

a:400rpm;b:500rpm;c:600rpm;d:700rpm

度看,600rpm 条件下制备的 PI 微球具有最好的球形度,且微球表面光滑、粒径均一。

本研究制备 PI 微球的方法是相反转乳化法,为了防止相反转前油包水阶段微乳液的聚并,微乳液在形成过程中需要足够大的剪切力。大的搅拌速度能够产生较大的剪切力,从而产生较小微乳液滴,同时,较大的搅拌速度在由双连续相转变为水包油分散液的过程较快,较快的相反转过程能够防止液滴的聚并。搅拌速度为 500rpm 及以下时,微球形貌各异,这可能是由于较小的剪切力无法有效地阻止微乳液滴的聚并从而使其具有各异的形貌。

2.6 MPI-15 系列微球的耐热性

本研究制备的 MPI-15 系列微球的 T_g 超过 280°C , T_d 超过 580°C , 具有优异的耐热性能。为了进一步考察微球的耐热性能,作者对 MPI-2 微球进行热处理,温度分别为 200°C 、 250°C 、 270°C 和 300°C 。微球形貌的变化如图 8 所示。从图中可以看出,微球在其玻璃化转变温度(T_g 为 294°C)以下微球能够保持良好的球状形貌;而当温度升高到 300°C 时,从图 8d 中可以看出,微球出现了粘连,部分球状形貌开始呈现扁

平状,球状形貌变差。这是由于温度超过 T_g 后,链段开始运动,相邻微球的分子链互相粘结。综上所述,所制备的 MPI-15 微球具有较高的耐热温度,能够在 $270\ T_g$ 及以下保持良好的球状形貌,这类微球在高技术领域中具有广阔的应用前景。

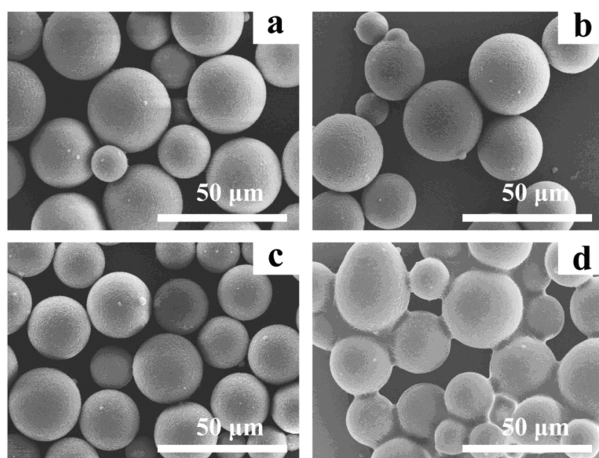


图 8 MPI-15 不同热处理温度下微球 SEM 图

a. 200℃/2h; b. 250℃/2h; c. 270℃/2h; d. 300℃/2h

Figure 8 SEM images of MPI-15 microspheres under different temperatures

a. 200℃/2h; b. 250℃/2h; c. 270℃/2h; d. 300℃/2h

3 结论

本研究通过分子结构设计合成了三种不同结构的 MPI 系列聚酰亚胺,并采用相反转乳化法制备单分散耐高温的 PI 微球。随着 $-\text{CH}_3$ 量的增加,制得粒子的形貌由球形状向粘结的“花生状”转变,粒子的 $d_{0.5}$ 由 $11.4\ \mu\text{m}$ 增大到 $35.9\ \mu\text{m}$,粒径分布变宽。乳化剂浓度从 10% (wt)降低到 2.5% (wt)时,微球粒径变大,分布变宽。随着搅拌速度从 400rpm 增大到 700rpm ,微球粒径变大,分布变宽。MPI-15 微球在 270°C 以下能够保持良好的球状形貌。

参考文献:

- [1] Oh J K. *Soft Matter*, 2011, 7 (11):5096~5108.
- [2] Ma G H, Sone H, Omi S. *Macromolecules*, 2004, 37 (8):2954~2964.
- [3] Antonietti M, Landfester K. *Prog Polym Sci*, 2002, 27 (4):689~757.
- [4] Ma G H, Nagai M, Omi S. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79 (13):2408~2424.
- [5] Cao K, Yu J, Li B G, Li B F, Pan Z R. *Chem Eng J*, 2000, 78 (2/3):211~215.
- [6] Shen S, Sudol E D, Elaasser M S. *J Polym Sci Polym Chem*, 1994, 32 (6):1087~1100.
- [7] Tuncel A, Kahraman R, Piskin E. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50 (2):303~319.
- [8] Zhao G, Ishizaka T, Kasai H, Nakanishi H, Oikawa H. *J Nanosci Nanotechnol*, 2008, 8 (6):3171~3175.
- [9] Asao K. *Sen-I Gakkaishi*, 2008, 64 (4):126~129.
- [10] Zhao G F, Ishizaka T, Kasai H, Oikawa H, Nakanishi H. *Chem Mater*, 2007, 19 (8):1901~1905.
- [11] Wakabayashi K, Uchida T, Yamazaki S, Kimura K, Shimamura K. *Macromolecules*, 2007, 40 (2):239~246.
- [12] Wakabayashi K, Kohama S I, Yamazaki S, Kimura K. *Polymer*, 2007, 48 (2):458~466.
- [13] Kimura K, Kohama S, Yamazaki S. *Polym J*, 2006, 38 (10):1005~1022.
- [14] Kimura K, Zhuang J H, Wakabayashi K, Yamashita Y. *Macromolecules*, 2003, 36 (17):6292~6294.
- [15] Brock T, Sherrington D C. *J Mater Chem*, 1994, 4 (2):229~236.
- [16] Brock T, Sherrington D C. *J Mater Chem*, 1991, 1 (1):151~152.

Preparation and Properties of Mono-Dispersed Polyimide Microsphere with High Temperature Resistance

SHEN Deng-xiong^{1,2}, LIU Jin-gang¹, YANG Shi-yong^{1*}, WANG Jun-feng²

(1. *Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China*)

Abstract: Owing to their unique physicochemical properties endowed by the micro/nano structure, polyimide microspheres attracted many attentions. Polyimide microspheres were fabricated via phase inversion emulsification method. The polyimide microspheres prepared by this way were mono-dispersed. PI with hydrophobic group in the molecular structure could be fabricated into microspheres in the microstructure successfully. Stirring rates and emulsion concentrations influenced polyimide microspheres morphology and particle distribution severely.

Key words: Polyimide; Microspheres; Mono-dispersed; Phase inversion