

喷雾干燥法制备水分散聚酰亚胺

井 晶, 赵晓刚, 曾 智, 胡南滔, 王成杨, 陈春海, 周宏伟
(吉林大学化学学院, 麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

摘要 利用喷雾干燥法制备了具有良好水分散性的聚酰胺酸微纳米颗粒, 其初次分散浓度可达 20%, 并具有良好的再分散性. 这种微纳米颗粒经过处理后可进一步亚胺化形成透明的聚酰亚胺薄膜, 红外光谱和热失重测试结果表明薄膜已经完全亚胺化, 说明这种微纳米颗粒可应用于制备聚酰亚胺水性涂料. 同时, 对影响产物形貌的几种因素进行了初步研究.

关键词 聚酰亚胺; 水分散; 微球

中图分类号 O633.5

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)10-2086-04

特种工程塑料聚酰亚胺由于具有优异的热性能、力学性能和耐腐蚀等性能, 已在航空航天、汽车以及微电子领域得到广泛的应用^[1,2], 现已开发的产品形式有薄膜、涂料、胶黏剂和纤维等. 这些材料多经由前躯体聚酰胺酸(PAA)进一步脱水环化制得^[3], 然而制备过程中大量有机溶剂的使用导致加工成本较高且污染环境. 制备水分散聚酰亚胺, 不仅可以降低成本, 还将大大减少加工过程中的环境污染, 目前这方面的研究工作尚属空白.

喷雾干燥法作为一种简便、低廉及环保的加工手段, 多用于食品、药物封装、肥料和合成树脂等方面^[4-6]. 随着微纳米技术的发展, 目前关于喷雾干燥在微纳米技术方面的基础研究已经被广泛应用于多种超细粉体及纳米粉体的生产中^[7,8], 制备得到的粉体通常具有很好的分散性^[9,10]. 本文在未添加任何表面活性剂的前提下, 利用喷雾干燥技术成功地制备了水分散 PAA 微纳米颗粒, 此方法具有普适性, 在未改变聚合物结构的前提下, 实现了水分散. 水分散聚合物的聚集态结构和形貌与聚合物的结构、制样温度以及原料液浓度等有关. 此方法的开发为制备聚酰亚胺微纳米球提出了全新的制备手段. 制备得到的聚合物颗粒可分散于水或乙醇中, 在水中的初次分散浓度最高可达 25%, 且再分散性良好, 加热后可固化成膜, 有望应用于聚酰亚胺水性环保涂料的制备.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,3',4,4'-联苯四酸二酐(s-BPDA, Chriskev 公司); 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA, Sinopharm 公司); 均苯四酸二酐(PMDA, 中国医药集团上海化学试剂公司); 4,4'-二(3-氨基苯氧基)二苯甲酮(APBP, 自制); 1,3-二(3-氨基苯氧基-4-苯酰基)苯(BABB, 自制); 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA, 北京焦化厂); *N,N'*-二甲基乙酰胺(DMAc)经减压蒸馏精制, 蒸馏水自制.

微型喷雾干燥器 GPW120-II 型(山东天力干燥设备有限公司); 岛津公司 SSX-550 扫描电镜, 工作电压为 15 kV; Bruker Vector-22 型红外光谱仪; PERKIN-ELMER 公司 TGA7 系列热失重仪, 温度范围为 100 ~ 800 °C, 升温速度为 5 °C/min, 工作气氛为氮气.

1.2 实验过程

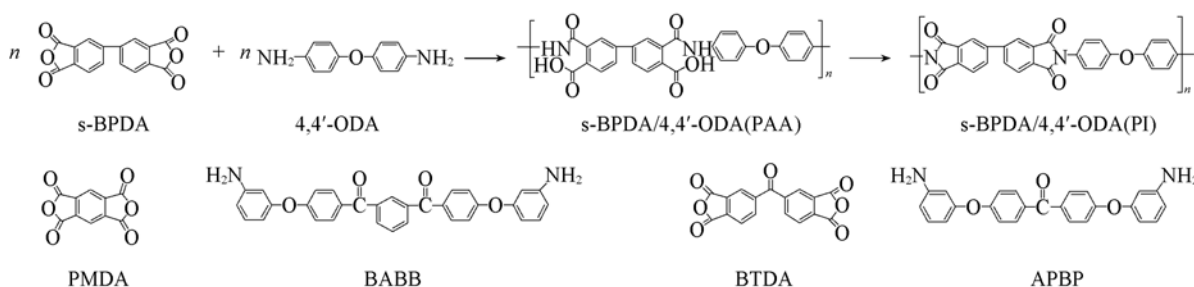
1.2.1 聚酰胺酸的制备 聚酰胺酸的结构及制备路线如 Scheme 1 所示. 称取 0.01 mol 4,4'-ODA 溶于 DMAc 中, 缓慢加入等摩尔的 s-BPDA, 电磁搅拌下室温反应 4 h, 得到聚酰胺酸 s-BPDA/4,4'-ODA, 溶

收稿日期: 2009-03-11.

基金项目: 国家“八六三”计划(批准号: 2007AA03A231)和吉林省科技厅科技支撑计划(批准号: 20086023)资助.

联系人简介: 周宏伟, 女, 博士, 教授, 主要从事聚酰亚胺研究. E-mail: zhw@jlu.edu.cn

液中聚合物质量分数为 10%。同法制得聚酰胺酸 s-BPDA/APBP, s-BPDA/BABB, PMDA/4,4'-ODA 及 BTDA/4,4'-ODA。



Scheme 1 Synthesis routes of PAA, PI and chemical structure of monomer

1.2.2 水分散颗粒的制备 以 DMAc 稀释上述溶液至聚合物质量分数为 1%。打开喷雾干燥器及空气压缩机, 将热风调至最大档, 调节风速为 25 L/min, 进料速度为 12.0 r/min, 入口温度为 140 ℃。将 DMAc 置于进样口, 在吸入溶剂的情况下调节进口温度为 170 ℃。将稀释好的聚合物溶液放置在进样口, 调节风速, 进料速度和进口温度稳定, 在旋风分离底部及收集器内得到白色或黄色粉末即为水分散微纳颗粒。

2 结果与讨论

2.1 结构的影响

PAA 粒子的 SEM 照片如图 1 所示。聚合物链段结构刚性最强的 PMDA/4,4'-ODA 得到的聚酰胺酸粉体为呈环形和变形颗粒[图 1(A)], 而相对链段结构较为柔性的 s-BPDA/APBP 得到的粉体则为带有凹陷的球形[图 1(B)]。在相同条件下, 不改变胺的结构, 二酐单体采用结构稍柔性的 BTDA 时, 喷雾干燥得到的粉体呈球形[图 1(C)], 同样, 在不改变酐结构的前提下, 选用结构更为柔性的二胺 BABB, 也得到了球形颗粒[图 1(D)]。聚合物的结构对颗粒的形貌有一定的影响, 聚合物链段中的柔性结构越多, 干燥后得到的聚合物颗粒的形貌越趋向于呈现球形。

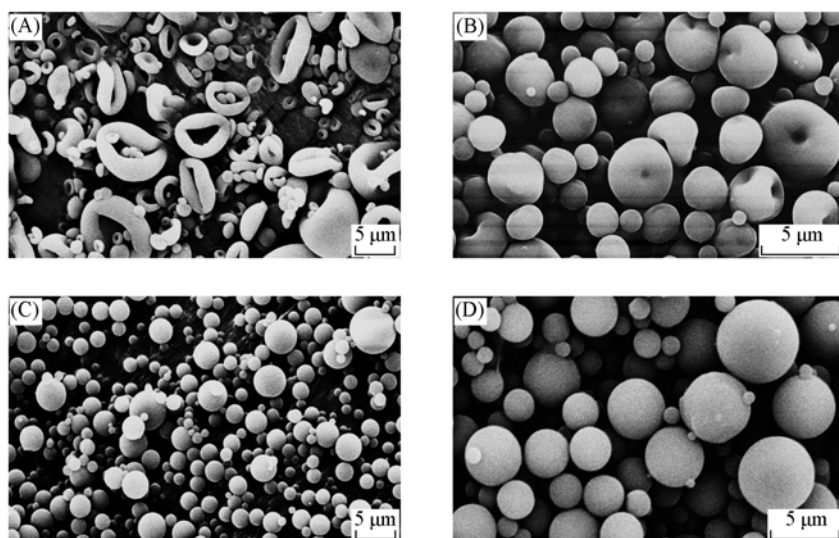


Fig. 1 SEM images of PAA particles

(A) PMDA/4,4'-ODA; (B) s-BPDA/APBP; (C) BTDA/APBP; (D) s-BPDA/BABB.

2.2 温度的影响

以 s-BPDA/4,4'-ODA 为例, 在质量分数为 3% 的聚合物溶液中, 在其它条件相同的情况下, 入口喷雾温度分别为 160 和 180 ℃ 时, 前者得到的颗粒比后者得到的颗粒略显圆润[如图 2(A) 和 (B)]. 由于溶剂 DMAc 沸点比较高, 在空气氛围下聚酰胺酸又不宜在 180 ℃ 以上加热, 所以可选择的喷雾温度

范围以 160 ~ 180 °C 为宜. 在如此窄的温度变化范围内, 对于同一种不易喷雾干燥形成球体的聚合物, 温度的变化对形貌的影响不太大.

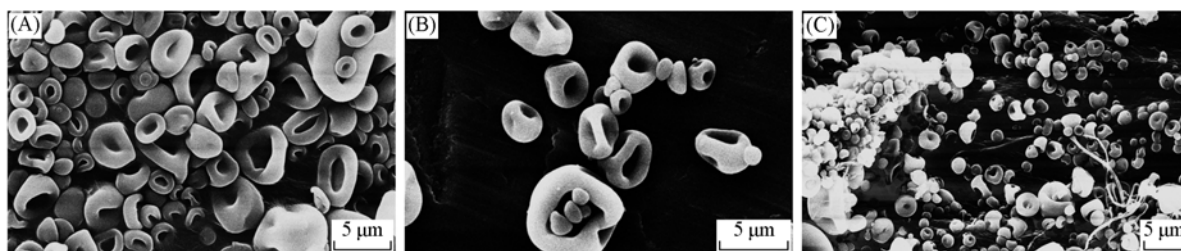


Fig. 2 SEM images of S-BPDA/4,4'-ODA PAA particles

(A) 3%, 160 °C; (B) 3%, 180 °C; (C) 5%, 160 °C.

2.3 浓度的影响

在其它条件相同的情况下, 聚合物溶液浓度越高, 溶液越黏稠, 在喷嘴处越容易形成拉丝状的聚合物纤维, 颗粒较大且易聚集, 水分散性较差. 浓度越低越容易形成小颗粒, 水分散性越好[图 2(C)], 与图 2(A)相比, 当 s-BPDA/4,4'-ODA 质量分数为 5% 时, 聚合物颗粒容易聚集, 图 2(C)中可见有聚合物溶液拉丝导致的纤维存在.

2.4 水分散性

将样品置于样品管内, 称量样品质量, 在超声仪内逐滴滴加蒸馏水至样品恰好分散, 称量样品管和蒸馏水的总重量, 计算得到样品的质量分数即最高分散浓度. 实验证明, 由喷雾法制备的聚合物颗粒均具有良好的水分散性, 样品 s-BPDA/4,4'-ODA 以 5% 浓度在 160 °C 时喷雾得到的聚合物颗粒的最高分散浓度为 15%, 其余样品的最高分散浓度均高于 20%, 其中 s-BPDA/BABB 的最高分散浓度可达 25%. 这种刚性结构大分子可以在水中达到如此高的分散程度, 可能是由喷雾干燥器雾化的聚合物溶液小液滴在被干燥过程中, 受到加热和溶剂蒸发的双重驱动, 聚合物链段发生运动, 最终造成干燥后的聚合物颗粒表面富含羧基、羟基和氨基, 而这些基团易与水形成氢键. 与传统块状材料相比, 由于微粒的比表面积比较大, 聚合物小颗粒与溶剂分子的接触面积较大, 相互作用较强. 聚合物颗粒在水中可稳定分散 1 min 左右不发生聚集, 并且经轻微振荡后即可再次分散, 具有良好的再分散性.

2.5 聚酰亚胺膜的制备

将聚合物颗粒配成质量分数为 6% 的分散溶液, 分别滴于铝箔小盒子内制膜, 在氩气气氛下在烧结炉中经 60, 100, 150, 180 °C/h 烘干溶剂, 在 300 °C 亚胺化, 考察颗粒的成膜能力. 以上几种聚酰胺酸颗粒均可形成表面光滑的透明聚酰亚胺薄膜, 表明这种水分散颗粒具有优异的成膜性能, 制备工艺简单, 可以作为实际应用的新材料. 图 3 为 PMDA/4,4'-ODA 质量分数为 6% 的分散溶液制得薄膜的照片.



Fig. 3 Photo of 6% PMDA/4,4'-ODA film after 300 °C under Ar atmosphere

2.6 聚酰亚胺薄膜的红外光谱表征及热失重分析

对图 3 中 PMDA/4,4'-ODA 薄膜进行了红外吸收光谱表征, 结果如图 4 所示. 1780 和 1718 cm^{-1} 处出现的吸收峰归结为酰亚胺环上羰基的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 根据文献[11]报道, 1780 cm^{-1} 处的吸收强度与 1500 cm^{-1} (苯环伸缩振动峰) 处的吸收强度比值 ($A_{1780 \text{ cm}^{-1}}/A_{1500 \text{ cm}^{-1}}$) 可以作为亚胺化程度的衡量尺度, 当比值为 0.3 时可以认为亚胺化完全, 从图 4 中可以看到 $A_{1780 \text{ cm}^{-1}}/A_{1500 \text{ cm}^{-1}}$ 为 0.298, 证明薄膜已经完全亚胺化.

对图 3 中的薄膜进行了氮气气氛下的热失重测试, 如图 5 所示. 可以看到, 薄膜的 5% 热失重温度为 513 °C, 表明薄膜具有良好的耐热稳定性.

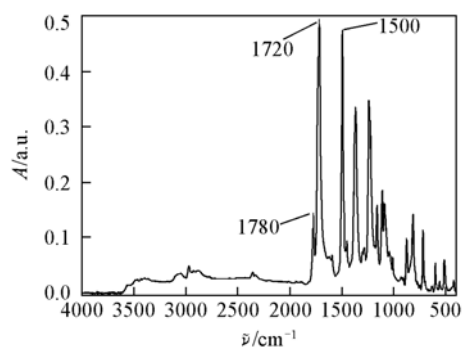


Fig. 4 FTIR spectrum of PMDA/4,4'-ODA film

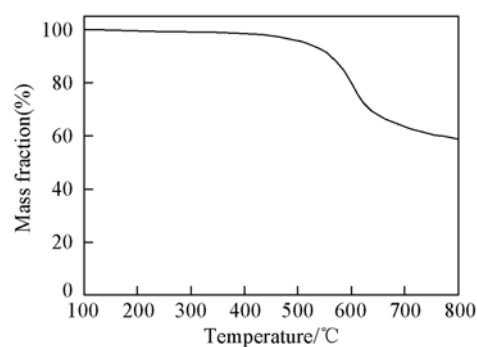


Fig. 5 TGA curve of PMDA/4,4'-ODA film

参 考 文 献

- [1] Yoshio Imai, Rikio Yokota. Polyimides Fundamental and Application[M], Tokyo: NTS Inc. Press, 2002: 173—183
- [2] DING Meng-Xian(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)[M], Beijing: Science Press, 2006
- [3] JIANG Yuan-Yuan(蒋远媛), QUE Zheng-Bo(阙正波), WANG Xiao-Dong(王晓冬), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(10): 2091—2095
- [4] LI Bao-Guo(李保国), ZHOU Wei-Wei(周伟伟). Drying Technology & Equipment(干燥技术与设备)[J], 2006, **4**(3): 131—134
- [5] PAN Shun-Long(潘顺龙), YANG Yan-Feng(杨岩峰), ZHANG Jing-Jie(张敬杰), *et al.*. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)[J], 2006, **21**(6): 1319—1324
- [6] QI Guo-Qing(齐国庆), LIU Guang-Li(刘广利), WANG Wei-Dong(王卫东). China Adhesives(中国胶黏剂)[J], 2006, **15**(10): 39—41
- [7] Vehring R., Foss W. R., Lechuga-Ballesteros D.. Journal of Aerosol Science[J], 2007, **38**(77): 728—746
- [8] Ivana Lj. Validžić, Vukoman Jokanović, Dragan P. Uskoković, *et al.*. Materials Chemistry and Physics[J], 2008, **107**(1): 28—32
- [9] Kuo M. C., Alto P., Lechuga-Ballesteros D., *et al.*. Dry Powder Compositions Having Improved Dispersivity, US 6518239B1 [P], 2000
- [10] Saija L. M., Uminski M.. Journal of Applied Polymer Science[J], 1999, **71**(11): 1781—1787
- [11] Shingo Ikeda, Kensuke Akamatsu, Hidemi Nawafune, *et al.*. Journal of Physical Chemistry B[J], 2004, **108**(40): 15599—15607

Preparation of Water-dispersed Polyimides by Spray Drying

JING Jing, ZHAO Xiao-Gang, ZENG Zhi, HU Nan-Tao, WANG Cheng-Yang,
CHEN Chun-Hai, ZHOU Hong-Wei*

(Alan G. MacDiarmid Institute, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract We describe a simple method to prepare a novel kind of water-dispersed polyimide. The resulting polymer particles exhibit a good dispersibility in water, and can form flat films after thermal imidization. The morphologies of particles vary with the chemical structures of polymers, while the temperature plays a lesser role. The spray method is proved to be a promising technique to fabricate polyimide micro- and nano-spheres.

Keywords Polyimide; Water-dispersed; Micro-sphere

(Ed. : D, Z)