

## 科研与开发

# 两步亚胺化-再沉淀法制备聚酰亚胺纳米粒子

卢建军, 朱志君, 刘妙青, 施君, 阎耀东

(太原理工大学教育部与山西省煤科学与技术重点实验室, 山西太原 030024)

**摘要:**以再沉淀法为手段,经两步亚胺化的聚酰亚胺(PI)溶液为原料,在溶液体系下制备了PI纳米粒子,并对PI纳米粒子的粒径分布、形貌以及性能进行了表征。结果表明PI粒子的粒径分布受到分散剂、搅拌速度等因素的影响;PI粒子在固含量为1%时,呈现良好球形形貌;PI粒子由较纯的聚酰亚胺构成,在空气和氮气环境下均具有良好的热稳定性。

**关键词:**聚酰亚胺;再沉淀法;纳米粒子

中图分类号:TQ0633.22

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)08-0038-03

## Preparation of polyimide nanoparticles by imidization and re-precipitation

LU Jian-jun, ZHU Zhi-jun, LIU Miao-qing, SHI Jun, YAN Yao-dong

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Polyimide (PI) nanoparticles are prepared by reprecipitation in solution with two-step imidization, and the size distribution, morphology and properties of PI nanoparticles are characterized. The results show that the size distribution of PI nanoparticles is affected by the dispersing agent, stirring speed and other factors; PI nanoparticles have good spherical morphology when the mass ratio of PI is just 1%; the nanoparticles consist of PI purely, and have good thermal stability in air or nitrogen environment.

**Key words:** polyimide; re-precipitation; nanoparticle

聚酰亚胺(PI)作为一种功能性高分子材料,已经在航空航天、电子、液晶等领域得到了广泛应用。由芳香族PI制备的聚合物粒子可以有效地克服传统聚合物粒子,如聚苯乙烯(PS)粒子、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)粒子在耐热、耐磨等性能方面的不足,可以广泛地应用于催化剂载体、药物载体等领域。然而大多数芳香族PI,因其分子链本身的刚性和分子内部强烈的相互作用,致使其表现出不溶难熔的特性,难以加工成型。针对上述问题,笔者使用再沉淀法<sup>[1]</sup>在溶液体系下成功制备了均苯型PI纳米粒子。在实验过程中,经两步亚胺化(先化学亚胺化后热亚胺化)的PI溶液为目标物,环己烷为不良溶剂。同时将含有分散剂的去离子水作为固化剂,将其滴加入再沉淀体系时,有助于PI纳米粒子的成型析出以及增加溶液的稳定性。

## 1 实验部分

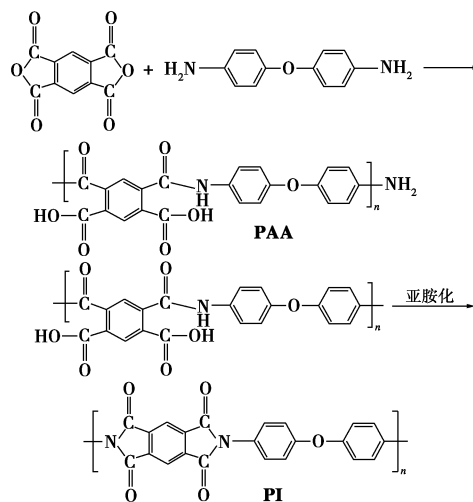
### 1.1 主要原料

均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-二氨基二苯醚

(ODA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、聚乙烯基吡咯烷酮K30(PVP)、环己烷,以上试剂均购自上海国药集团化学试剂有限公司,使用前均经过精制;去离子水,自制。

### 1.2 聚酰亚胺纳米粒子的制备

在一定温度下,向250 mL的三口烧瓶中加入一定体积的NMP,通入氮气,在三口烧瓶中加入一定



收稿日期:2009-04-23

基金项目:国家“973”计划资助项目(2005CB221204)

作者简介:卢建军(1970-),男,博士,副教授,主要从事高分子聚合物方面的研究,0351-6018495。

量的 ODA 搅拌待完全溶解后,再按计量比分批向三口烧瓶中添加略微过量的 PMDA(PMDA 与 ODA 的摩尔比为 1.02:1),维持搅拌速度,连续反应 6 h 后得到透明淡黄色的聚酰胺酸(PAA)溶液。随后加入乙酸酐与吡啶的混合溶液(摩尔比为 1:1)进行化学亚胺化,搅拌下反应 24 h,再将溶液置于真空烘箱中于 160℃加热 1 h。

用微量注射器取 PI 溶液 1 mL 注入剧烈搅拌的环己烷中,待 30 min 后使用微量注射器向混合溶液中缓慢滴加 PVP 水溶液,持续搅拌 3 h。

### 1.3 表征及性能测试

粒度分析采用 ZETASIZER 3000 粒度分析仪;微球形貌采用日本电子 JEOL-100CX 透射电子显微镜(SEM)观测;红外光谱(IR)采用 FTS-165 红外光谱仪;热重分析(TG)采用 NETZSCH-STA409C 热分析仪;示差扫描热分析(DSC)使用 NETZSCH-STA409C 热分析仪。

## 2 结果与讨论

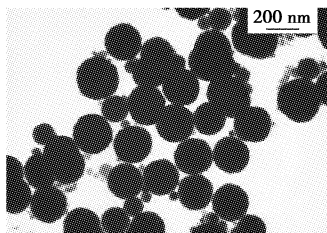
### 2.1 分散剂的影响

#### 2.1.1 分散剂对粒径的影响

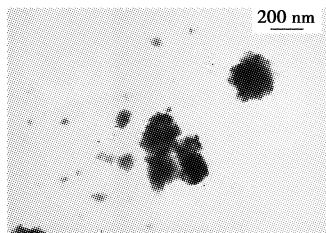
以固含量( $m/V$ )为 1% 的 PI 溶液为目标物,分别配制了质量分数为 0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、5.0% 的 PVP 水溶液,并将其作为固化剂考察分散剂含量对 PI 粒子粒径的影响。如图 1 所示,当分散剂质量分数为 1% 时粒径达到最小。

#### 2.1.2 分散剂对稳定性的影响

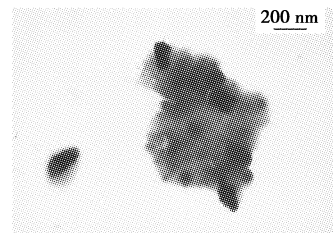
使用质量分数 1% 的 PVP 水溶液为固化剂,



(a)固含量为 1%



(b)固含量为 2%



(c)固含量为 3%

图 2 聚酰亚胺纳米粒子的 TEM 照片

PI 纳米粒子形貌及粒径的变化主要与 PI 溶液黏度有关。随着溶液中的固含量的增加,经化学亚胺化后的 PI 溶液黏度也随之增大,黏度加大使得 PI 溶液在机械搅拌的过程中分散难度加大。当固含量大于 2% 时,在机械搅拌的条件下 PI 溶液不易形成分散性良好的液滴,从而导致形貌变差、粒径增大。

### 2.3 搅拌速度对粒径及分布的影响

在室温下、PI 溶液的固含量为 1% 时、分别于

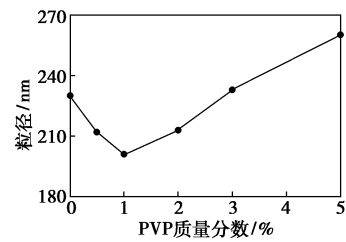


图 1 PVP 含量对粒径的影响

固含量为 1% 的 PI 溶液为目标物制备 PI 粒子,并对其在不同静置时间下的粒径以及分布指数进行测量,结果如表 1。PI 纳米粒子的粒径以及分布指数,随着与静置时间(从 0 到 72 h)的延长基本保持恒定,证明了 PI 纳米粒子在 PVP 的存在下,与溶液中保持良好的稳定性。

表 1 不同静置时间下 PI 的粒径和分布指数

时间/h	0	12	24	36	48	60	72
粒径/nm	202.1	201.7	202.3	200.9	201.1	200.7	201.0
分布指数	0.212	0.212	0.210	0.211	0.211	0.210	0.211

### 2.2 固含量对纳米粒子的影响

对分别由固含量为 1%、2%、3% 的 PI 溶液制得的粒子形貌进行透射电镜(TEM)观测。从图 2 可知,固含量为 1% 的 PI 粒子粒径约在 200 nm,外观为良好的球形且分散性良好;当固含量为 2% 时,粒子之间出现粘连,粒子形貌较差;当固含量为 3% 时,PI 粒子相互之间发生了明显的并聚,呈现不规则形,粒径增大且分散性较差。可见固含量对 PI 粒子形貌有显著影响。

500、1 000、1 500、2 000、2 500 r/min 的搅拌速度下制得 PI 纳米粒子,并检测其粒径分布。从表 2 中可知,当搅拌速度为 500 r/min 时,粒子粒径较大且分布较宽;其后随着当搅拌速度的增加 PI 粒子的粒径开始减小、分布收窄,当搅拌速度提高到 1 500 r/min 时,PI 粒子的分布最窄且粒径显著减小;当继续提高搅拌速度时,PI 粒子的粒径虽然依旧较小,但粒径分布反而变宽。由于搅拌速度的增大,PI 液滴表

面受到的剪切力增大且各个方向上受力均匀,能形成尺寸较小、分布较窄的液滴,并且被搅拌离心力所稳定,不易相互聚集,可以得到粒径较小、分散性较好的粒子。但搅速过大时体系会形成湍流,液滴受力不均匀,使 PI 液滴之间因碰撞而发生变形、破损的几率也增大,使得粒子的粒径分布较宽<sup>[2-3]</sup>。

表 2 搅拌速度对粒径及分布指数的影响

搅拌速度/ $r \cdot \min^{-1}$	500	1000	1500	2000	2500
粒径/nm	311.7	260.2	201.6	211.3	228.7
分布指数	0.528	0.316	0.212	0.221	0.231

## 2.4 PI 溶液/环己烷的比例对粒径的影响

再沉淀制备聚合物微粒时,目标物与不良溶剂在整个溶液体系下的比例也在一定程度上影响着聚合物粒子的粒径分布。粒径分析显示,随着 PI 溶液/环己烷体积比的增加,PI 粒子的直径也在逐步增大,从 1:30 时的 165.7 nm 增加到 1:5 时的 307.4 nm。原因是随着 PI 溶液体积的增加,单位体积的环己烷中含有的 PI 量增多,造成 PI 液滴之间相互碰撞的几率增大,提高了液滴并聚的几率。

## 2.5 红外图谱

对 PI 纳米粒子样品进行红外光谱分析,观察其特征吸收峰,如图 3 所示。1 382  $\text{m}^{-1}$  处为 C—N 伸展峰,1 778  $\text{m}^{-1}$  和 1 720  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—O 不对称、对称伸展峰以及 723  $\text{m}^{-1}$  的 C=O 弯曲吸收峰,这些特征峰均证实聚酰亚胺的存在。而 1 710、1 660、1 550  $\text{cm}^{-1}$  处 PAA 特征峰基本消失,说明经两步亚胺化后样品的亚胺化程度较高。

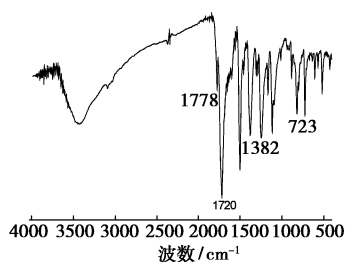


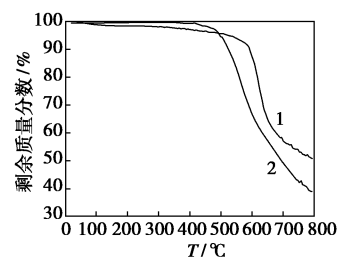
图 3 聚酰亚胺的红外光谱

## 2.6 TG 和 DSC 分析

在氮气和空气 2 种气氛下对同批次制备的 PI 粒子样品进行热重分析。如图 4(a)所示,PI 无论在空气环境下还是在氮气环境下都表现出了良好的热稳定性。在 490℃ 之前时,样品在空气环境中的稳定性略高于其在氮气气氛下的稳定性;但随着温度的继续升高,与氮气气氛下的 PI 的稳定性明显高于

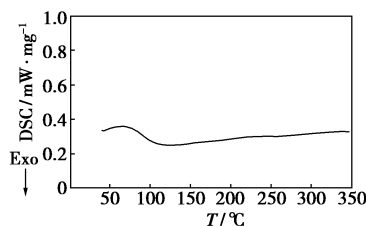
空气中的 PI。可以认为 PI 纳米粒子在有氧气存在的条件下热稳定性会有所降低。

图 4(b)显示,在 40~350℃ 的温度范围内,除在 100℃ 以下有一个水分挥发所引起的吸热峰外,整个升温过程中<sup>[4]</sup>,尤其是在 150~300℃ 这段属于聚酰亚胺发生脱水环化反应的范围里,DSC 曲线没有出现明显的吸热峰,说明经过两步亚胺化后均苯型 PI 基本完成了亚胺化过程。



1—氮气;2—空气

(a) TG



(b) DSC

图 4 聚酰亚胺的 TG 和 DSC 曲线

## 3 结语

通过再沉淀法,将难加工成型的均苯型聚酰亚胺在溶液体系中制备得到纳米级粒子。聚酰亚胺纳米粒子的粒径分布受到分散剂、固含量、搅拌速度等因素的影响,其在固含量为 1%、1% PVP 水溶液为固化剂的条件下,粒子的形貌及粒径分布最佳。同时经 IR、TG、DSC 检测表明,聚酰亚胺纳米粒子亚胺化程度高且热稳定性出众。

## 参考文献

- [1] Kasai H, Oikawa H, Okada S, *et al.* Crystal growth of perylene microcrystals in the reprecipitation method[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1998, 71: 2597 - 2601.
- [2] Esposito E, Cortesi R, Nastruzzi C. Gelatin microspheres: Influence of preparation parameters and thermal treatment on chemico-physical and biopharmaceutical properties[J]. Biomaterials, 1996, 17: 2009 - 2020.
- [3] Freiberg S, Zhu X X. Polymer microspheres for controlled drug release [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, 282: 1 - 18.
- [4] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 49 - 55. ■