

# SiO<sub>2</sub> 和 LiBr 固体无机盐致孔剂制备 多孔聚酰亚胺微球

孙志林, 刘妙青\*

(太原理工大学煤科学与技术教育部及山西省重点实验室 化学工程系, 山西 太原 030024)

**摘要:**在非水乳液体系中,以两步法为基础,采用固体无机盐(SiO<sub>2</sub>、LiBr)为致孔剂,经与聚合物PI结合、占位、脱除等步骤后成功制得多孔PI微球。通过红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)等手段来表征产物的化学结构和微观形貌。对于PI微球的球形和孔结构,从致孔剂的种类、加入时间和加入方式等方面进行了探讨。研究表明,2种无机盐对PAA亚胺化程度几乎没有影响,以溶液形式在聚合后加入反应体系,制得球形形貌最佳。与LiBr相比,SiO<sub>2</sub>致孔效果更好。

**关键词:**非水乳液;固体无机盐;多孔PI微球

中图分类号:TQ323.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0126-04

## Preparation of porous polyimide microspheres with SiO<sub>2</sub> and LiBr solid inorganic agents

SUN Zhi-lin, LIU Miao-qing\*

(Key Laboratory of Coal Science & Technology, Ministry of Education & Shanxi Province, Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Based on the two-step imidization, a polyimide (PI) microsphere is successfully prepared in non-aqueous emulsion through interaction and occupation of PI by solid LiBr and SiO<sub>2</sub> porogens which are subsequently removed. Infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) are used to study the chemical structure and morphology of PI microsphere. The effects of porogen types, the time and ways of adding porogens on the sphere and pore structures of PI microspheres are investigated. The results show that LiBr and SiO<sub>2</sub> porogens have no effect on the conversion from PAA to PI. The pore morphology is much better when solid inorganic agents, LiBr and SiO<sub>2</sub>, are poured into emulsion system in solution form. And the pore effect of SiO<sub>2</sub> is better than that of LiBr.

**Key words:** non-aqueous emulsion; solid inorganic porogens; porous polyimide microspheres

聚酰亚胺(Polyimide,简称PI)是一类主链上以五元亚胺环为主要特征结构的高聚物质。聚合物多孔材料由于整合了多孔材料和高分子材料的特点,具有传统的多孔材料(如多孔二氧化硅、活性炭和沸石等)所无可比拟的优点。采用不同的合成路线与路径可以得到高比表面积和可控多孔率的聚合物多孔材料<sup>[1]</sup>。多孔聚合物容易加工,可以加工成块状<sup>[2]</sup>、薄膜<sup>[3-5]</sup>、纤维<sup>[6]</sup>或者球状,这种方便的加工性能使其在实际应用中具有显著的优点。

笔者在非水乳液基础上<sup>[7-8]</sup>,结合悬浮聚合<sup>[9]</sup>及再沉淀法<sup>[10]</sup>的原理,以两步法为基础,采用固体无机盐(SiO<sub>2</sub>、LiBr)为致孔剂,经过与聚合物PI结合、占位、脱除等步骤,成功得到了形貌良好、孔洞密集的PI微球。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

均苯四甲酸二酐(PMDA),CP,国药集团化学试剂有限公司生产;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),AR,国药集团化学试剂有限公司生产;液体石蜡(LP),AR,国药集团化学试剂有限公司生产;司盘85(Span85),CP,国药集团化学试剂有限公司生产;4,4'-二氨基二苯醚(ODA),AR,国药集团化学试剂有限公司生产;吡啶(Py),AR,天津市科密欧化学试剂开发中心生产;乙酸酐(Ac<sub>2</sub>O),AR,天津市科密欧化学试剂开发中心生产;二氧化硅(SiO<sub>2</sub>),AR,北京益利精细化学品有限公司生产;溴化锂(LiBr),AR,北京益利精细化学品有限公司生产。

收稿日期:2014-08-08

基金项目:山西省科技支撑项目(20130321026-05)

作者简介:孙志林(1989-),男,硕士生,18634353844@163.com;刘妙青(1975-),女,博士,讲师,主要从事高分子材料方向的研究,通讯联系人,0351-6010190,lujianjunktz@tyut.edu.cn。

## 1.2 PAA 溶液的制备

将 1.000 0 g ODA 充分溶解于 10 mL DMF 中, 搅拌待单体完全溶解后, 按照物质的量比为 1.02:1, 将 1.111 0 g PMDA 分 3 批(30 min 1 次, 3 次)缓慢加入, 继续反应 36 h, 制得 PAA 溶液。

## 1.3 聚酰亚胺微球的制备

室温下, 将 8 mL 乳化剂 Span 85 分散于 40 mL LP 中, 在氮气氛围下搅拌 0.5 h, 形成均匀连续相。加入上述得到的 PAA 分散相溶液, 乳化 2 h, 然后加入一定量的 SiO<sub>2</sub> 或 LiBr, 搅拌反应 6 h 后, 将 6 mL 吡啶/乙酸酐摩尔比为 1:1 的混合物在 0.5 h 内逐滴加到体系中, 反应 2~3 h 完成化学亚胺化, 得到黄色黏稠状沉淀。离心收集沉淀物, 经过滤、洗涤、干燥得到粉末状 PI 复合微球。将所得产品在程序升温的方式下进行处理, 具体升温速率: 100℃ × 2 h、150℃ × 2 h、200℃ × 2 h、250℃ × 2 h、300℃ × 2 h、350℃ × 2 h, 最终制得 PI 微球。

## 1.4 多孔聚酰亚胺微球的制备

将热亚胺化制得的纳米复合微球 PI/SiO<sub>2</sub> 浸入 100 mL 的氢氟酸(HF, 质量分数为 25%)中, 搅拌浸泡 24 h, 然后用去离子水洗涤至中性, 150℃ 真空干燥 2 h, 得到多孔微球。复合微球 PI/LiBr 用 DMF 淋洗 5 次, 并采用超声洗涤, 然后按照上述升温条件进行热亚胺化, 制得多孔微球。

## 1.5 仪器及表征方法

EQUINOX55 红外光谱仪, 德国 Bruker 公司生产, 常温下采用 KBr 压片法对 PI 多孔微球进行表征, 扫描波数范围 500~4 000 cm<sup>-1</sup>。

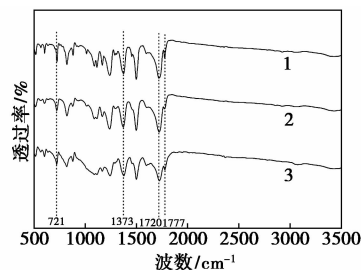
FEI Navo Nano SEM 430 扫描电子显微镜, 美国

FEI 公司生产, 加速电压为 10 kV/min, 测定之前需要对样品进行喷金处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PI 微球的化学结构分析

纯 PI、PI(SiO<sub>2</sub> 质量分数为 20%) 和 PI(LiBr 质量分数为 20%) 微球的红外光谱(FT-IR) 如图 1 所示。由图 1 可以看出, 3 条 FT-IR 曲线基本类似, 1 650 cm<sup>-1</sup> (酰胺 I 带) 和 1 550 cm<sup>-1</sup> (酰胺 II 带) 处代表 PAA 酰胺(-CONH-) 特征基团的吸收峰几乎完全消失, 在 1 777 cm<sup>-1</sup> (C=O 不对称伸展峰)、1 720 cm<sup>-1</sup> (C=O 对称伸展峰)、1 373 cm<sup>-1</sup> (C-N 伸展峰)、721 cm<sup>-1</sup> (C=O 弯曲振动吸收峰) 附近均出现 PI 酰亚胺的特征吸收峰, 说明 PAA 亚胺化程度几乎完全, 无机盐致孔剂 SiO<sub>2</sub> 和 LiBr 对 PAA 转化为 PI 几乎没有影响。



1—纯 PI; 2—PI(SiO<sub>2</sub> 质量分数为 20%);  
3—PI(LiBr 质量分数为 20%)

图 1 PI 微球的红外光谱图

### 2.2 无机盐 2 种加入形式对微球形态的影响

以加入量 20% 为例, 不同加入形式制得的聚酰亚胺如图 2 所示。由图 2(a)、图 2(b) 可以看出, 当

Power Sources, 2012, 216: 76-83.

(上接第 125 页)

[18] Lii K, Huang Y, Zima V, et al. Syntheses and structures of organically templated iron phosphates[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(10): 2599-2609.

[19] 那立艳, 刘云凌, 庞文琴, 等. 具有四配位铁中心的微孔磷酸铁晶体的溶剂热合成与表征[J]. 无机化学学报, 2000, (2): 287-292.

[20] Lu Y, Zhang T, Liu Y, et al. Preparation of FePO<sub>4</sub> nano-particles by coupling fast precipitation in membrane dispersion microcontactor and hydrothermal treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 18-25.

[21] Rudin T, Pratsinis S E. Homogeneous iron phosphate nanoparticles by combustion of sprays[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(23): 7891-7900.

[22] Hamid N A, Wennig S, Hardt S, et al. High-capacity cathodes for lithium-ion batteries from nanostructured LiFePO<sub>4</sub> synthesized by highly-flexible and scalable flame spray pyrolysis[J]. Journal of

[23] Baykan D, Oztas N A. Synthesis and characterization of iron orthophosphate by solution combustion method[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(12): 4013-4016.

[24] Biecka I, Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis[J]. Nanoscale, 2010, 2(8): 1358-1374.

[25] 王辉, 朱俊杰. 液相微波介电加热法制备纳米粒子的研究进展[J]. 无机化学学报, 2002, 18(4): 329-334.

[26] 王小建, 任俊霞, 李宇展, 等. 微波法制备掺碳 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 249-252.

[27] Yin Y, Zhang H, Wu P, et al. Iron phosphate nanostructures synthesized by microwave method and their applications in biosensing[J]. Nanotechnology, 2010, 21(42): 425504.

[28] 汤建伟, 钟本和, 许秀成, 等. 微波作用下的结晶过程分析[J]. 化工矿物与加工, 2002, (11): 7-11.

[29] 孙长贵, 徐维勤. 气泡在热液相介质中上升时的传热与传质[J]. 高校化学工程学报, 1992, 6(2): 139-146. ■

SiO<sub>2</sub> 和 LiBr 以固体粉末形式加入体系, 所得的 PI 微球之间粘连, 不成球形, 破碎严重甚至成片状; 而由图 2(c)、图 2(d) 可以看出, 将 SiO<sub>2</sub> 和 LiBr 加入溶剂(DMF)中超声振荡溶解, 然后加入非水乳液体系中, 微球球形完好, 基本规整, 分散性好。分析表面活性剂在体系中起稳定剂的作用, 纳米 SiO<sub>2</sub> 以粉末形式加入时, 表面的羟基与表面活性剂 Span 85 产生一定的作用力, 打破了乳液体系的平衡状态, 破坏了产物成球的过程, 且 SiO<sub>2</sub> 和 LiBr 致孔剂以固体粉末形式加入体系时, 一定程度上会吸收空气中的水分, 体系中这些水分的存在一定程度上会促使 PMDA、PAA 的水解和断裂, 故微球形貌不好。

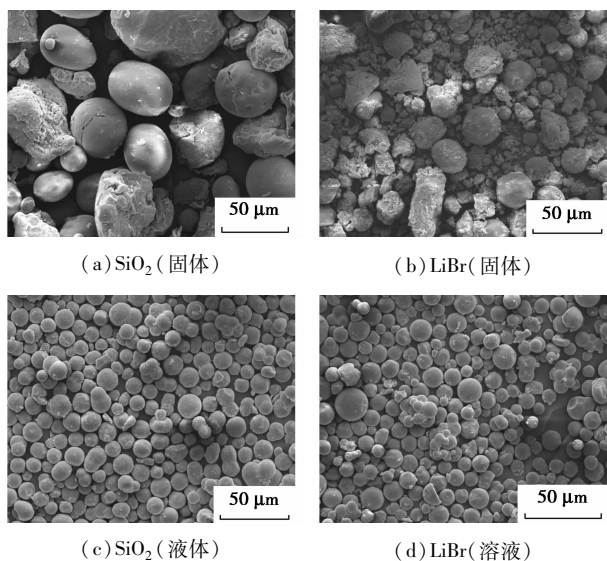


图 2 不同加入形式制得的聚酰亚胺

### 2.3 加入时间对 PI 球体形态的影响

以加入量 20% 为例, SiO<sub>2</sub> 和 LiBr 加入时间分别为:

方式①: 与二胺(ODA)一起加入体系(聚合前);

方式②: 二酐(PMDA)和二胺(ODA)反应进行 1~2 h 时加入无机致孔剂(聚合中);

方式③: 二酐(PMDA)和二胺(ODA)反应基本结束时加入(聚合后)。

不同加入时间 SiO<sub>2</sub> 对聚酰亚胺球体形态的影响如图 3 所示。

由图 3 可知, SiO<sub>2</sub> 致孔剂在不同的时间段加入反应体系, 所得微球形貌有很大不同。采用方式①所得聚酰亚胺球体形态不好, 成长条状或碎片。采用方式②所得微球粒径大小不均, 粘连严重, 部分球体形貌较差。方式③制得的 PI 球体形态较好, 球形规整。采用方式①和方式②加入方式会一定程度

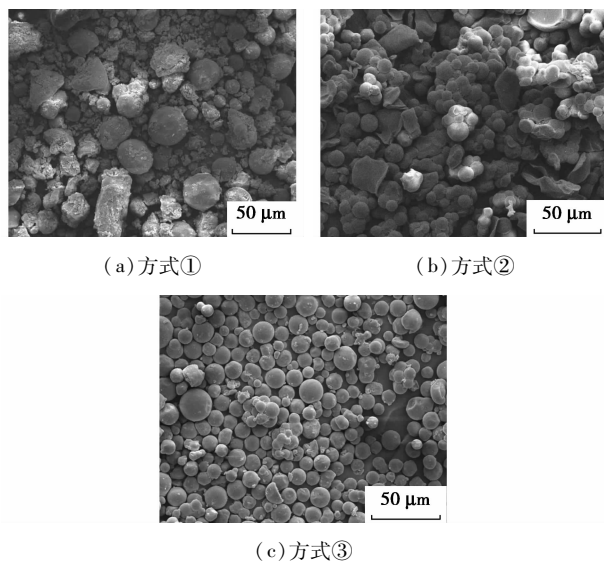


图 3 不同加入时间 SiO<sub>2</sub> 对聚酰亚胺球体形态的影响

上打破乳液的平衡状态, 随着反应的进行, 纳米二氧化硅开始和聚合物接触并结合, 溶液的黏度和 PAA 链开始增长, 越来越多的致孔剂与之结合, 致使分子链不能与二酐单体很好地接触, 严重破坏了体系中分散相与连续相之间的平衡, 以致分散相液滴大小尺寸不均, 从而得到的产物形貌较差, 聚集成块, 粘连严重, 不成球形。

采用方式①和方式②加入(加入量为 20%), LiBr 中阳离子 Li<sup>+</sup> 能与 PAA 溶液体系中溶剂 PAA 的供电子基团(羰基 C=O)形成一定的作用力, 随着二胺(ODA)和二酐(PMDA)聚合反应的进行, 乳液黏度逐渐升高, 分散相液滴大小尺寸不均, 进而合并形成大的液滴, 以至于乳液黏度迅速变大影响聚

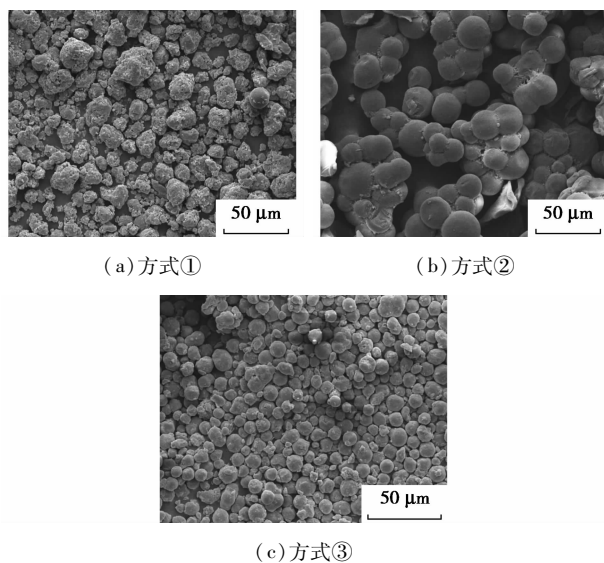


图 4 LiBr 不同加入时间对聚酰亚胺形态的影响

合反应进行,固化成球时发生粘连。故从图 4(a)、图 4(b)中可以看出,聚酰亚胺球体形态破碎,呈不规则块状。采用方式③加入,无机盐 LiBr 的加入已经对乳液的黏度影响不大,且其与聚合物和溶剂(DMF)间的作用力,使得分散相液滴大小尺寸均一,稳定存在,故可得到较好的微球形貌。

## 2.4 不同致孔剂对 PI 多孔微球的影响

以加入量 20% 为例,2 种无机盐(LiBr、SiO<sub>2</sub>)致孔剂制得的多孔 PI 微球的扫描电镜图如图 5 所示。从图 5(a)、图 5(b)可以看出,由无机盐致孔剂 SiO<sub>2</sub> 制得的微球基本规则,微球表面有微孔结构,微球内部出现孔径不均匀的密集大孔结构。而从图 5(c)、图 5(d)可以看出,微球表面光滑,其表面微孔结构不明显,仅呈现凹凸的粗糙状,内部可以观察到松散的孔隙结构,致孔效果不明显。

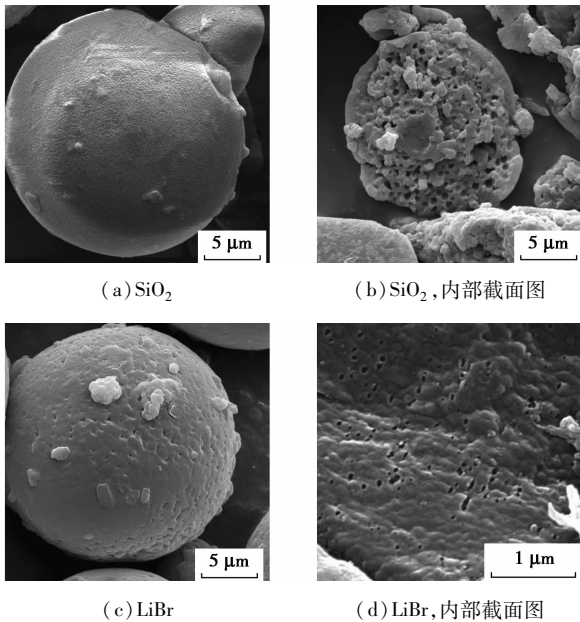


图 5 不同致孔剂制得的聚酰亚胺

致孔剂 SiO<sub>2</sub> 与 PI 基体紧密结合,形成半互穿式网络结构,无机组分被成功键合到 PAA 分子链中,基体中形成的二氧化硅网络与聚合物之间发生键合作用,使两相间贯穿成三维网络结构。故经过处理可得到孔结构明显、形貌良好的 PI 微球。

致孔剂 LiBr 中阳离子 Li<sup>+</sup> 能与体系中 PAA 的供电子基团(羰基 C=O)、DMF 中的供电基会形成大小不同作用力,导致纳米粒子聚集到微球内部,极少部分分布在孔表面,所以得到表面呈凹凸状,球形规则的微球。但也有可能是小分子致孔剂 LiBr 已经紧密地分布于聚合物内部<sup>[11]</sup>,以至于致孔剂脱出完全,故得到表面呈凹凸状,内部孔隙结构松散的

PI 微球。

综上所述:LiBr 致孔可得到松散的孔隙结构,而无机盐 SiO<sub>2</sub> 致孔可以得到密集的孔结构,故无机盐致孔剂 SiO<sub>2</sub> 致孔效果更好。

## 3 结论

在非水乳液体系中,以两步法为基础,采用固体无机盐(SiO<sub>2</sub>、LiBr)为致孔剂,经过其与聚合物 PI 结合、占位、脱除等步骤成功制得多孔 PI 微球。研究表明,无机盐致孔剂 SiO<sub>2</sub> 和 LiBr 对 PAA 亚胺化程度几乎没有影响,相比于以固体形式在聚合反应前或中加入,在聚合后以溶液形式加入反应体系,制得球形形貌更好。LiBr 致孔可得到松散的孔隙结构,而无机盐 SiO<sub>2</sub> 致孔可以得到密集的孔结构,故无机盐致孔剂 SiO<sub>2</sub> 致孔效果更好。

## 参考文献

- [1] Jiang J X, Trewin A, Su F, *et al.* Microporous poly(tri(4-ethynylphenyl)amine) networks: Synthesis, properties, and atomistic simulation[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 2658 - 2666.
- [2] Rose M, Klein N, Senkovska I, *et al.* A new route to porous monolithic organic frameworks via cyclotrimerization[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 711 - 716.
- [3] Kim J K, Yang S Y, Lee Y, *et al.* Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(11): 1325 - 1349.
- [4] Yoshida S, Ono T, Esashi M. Deposition of conductivity-switching polyimide film by molecular layer deposition and electrical modification using scanning probe microscope[J]. *Micro & Nano Letters*, 2010, 5: 321 - 323.
- [5] Norikazu N, Wataru M, Yasuyuki E, *et al.* Partially carbonized polyimide membranes with high permeability for air separation[J]. *Chemical Engineering of Japan*, 2003, 36: 603 - 608.
- [6] 董亮,高冠群,刘向阳,等. 共聚聚酰亚胺纤维的结构与性能[J]. *合成纤维工业*, 2008, 31: 1 - 4.
- [7] 卢建军,赵晓博,刘妙青. 反相非水乳液法制备聚酰亚胺微球[J]. *高分子学报*, 2010, (12): 1479 - 1482.
- [8] Lu J J, Zhang X X, Liu M Q, *et al.* Fabrication of polyimide microspheres with high precursor polymer concentration[J]. *Micro & Nano Letters*, 2011, 6(4): 236 - 239.
- [9] Omi S. Preparation of monodisperse microspheres using the Shirasu porous glass emulsification technique[J]. *Physicochem Eng Aspects*, 1999, 153: 373 - 381.
- [10] Suzuki M, Kasai H, Ishizaka T, *et al.* Fabrication of size-controlled polyimide nanoparticles[J]. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 7: 2748 - 2752.
- [11] Du K F, Dong X Y, Sun Y. Fabrication of bimodal porous CaTiO<sub>3</sub> microspheres using composite agarose CaCO<sub>3</sub> beads as template[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 12560 - 12566. ■