

水辅助法制备聚醚酰亚胺微孔膜

赵焱¹, 张淑玲¹, 刘佰军¹, 张春峰¹, 胡永才², 王贵宾¹

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012; 2. 东北师范大学, 长春 130024)

摘要 通过水辅助法采用聚醚酰亚胺的氯仿溶液制备了聚醚酰亚胺微孔膜, 并研究了环境相对湿度和聚合物浓度对孔形貌的影响. 研究表明, 在优化条件下, 可以制备规则均一的聚醚酰亚胺(Ultem 1010)微孔膜, 而且微孔膜的热稳定性、耐腐蚀性以及力学性能表现优异.

关键词 聚醚酰亚胺; 高性能高分子; 微孔膜; 水辅助法

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)08-1683-04

结构规整的微孔膜在模板材料、光学材料、药物缓释和选择性分离等方面的应用而备受关注. 1994年 Francois等^[1,2]首先报道了使用水辅助法(也称 Breath figure 或水滴模板法)在聚合物薄膜上构筑有序孔. 该方法具有操作简便、微孔大小可控和不需要模板等优点, 引起了人们的广泛兴趣^[3-9], 并得到迅速发展. 通常, 只有具备特殊化学组成和结构的聚合物, 如星形聚合物或带有极性端基或带有亲水性链段的嵌段共聚物才能使用水辅助法制备微孔膜. 但是近期的研究表明, 不含有极性端基的线形聚苯乙烯也可以采用该方法制备微孔有序膜^[3,10]. 由于实验室合成的聚合物制备过程繁琐, 且多次制备的聚合物分子量很难统一以及端基不稳定等问题而导致微孔膜制备的重复性较差. 因此聚苯乙烯类商业化的材料可以使用水辅助法制备微孔膜, 对于膜制备的稳定性有着非常重要的意义. 但是聚苯乙烯耐热性和耐溶剂性差, 机械强度不高, 会造成微孔膜在应用方面的限制.

本文采用高性能的商品化产品聚醚酰亚胺 Ultem 1010, 利用水辅助法成功制备了结构规整的微孔膜. 通过对微孔形成条件的优化, 得到耐热性、耐腐蚀性及力学性能均比较突出的微孔膜, 并且能够保证孔径均一, 成孔面积大, 重复性高.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚醚酰亚胺(PEI)商用树脂, 型号 Ultem 1010 ($T_g = 217\text{ }^\circ\text{C}$), 美国通用塑料公司(General Electric Plastics, 美国); 氯仿, 天津天泰精细化学品有限公司.

采用日本岛津公司的 SSX-550 型扫描电子显微镜观察膜表面的形貌, 测试前对膜进行喷金处理. 采用 Shimadzu AG-1 万能拉力机测试膜的力学性能, 十字头拉伸速度 2 mm/min , 取 5 个数据的平均值.

1.2 实验过程

将一定量 PEI 加入到 100 mL 氯仿溶剂中, 室温完全溶解后磁力搅拌 30 min , 分别制备浓度为 $0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.10 g/mL 的 PEI 溶液. 在室温下 ($18\text{ }^\circ\text{C}$), 调整手套箱中的相对湿度分别为 $40\%, 60\%, 80\%, 90\%$ (误差 $\pm 2\%$), 当条件稳定后, 将聚醚酰亚胺溶液浇铸到恒温恒湿箱中的水平玻璃板上, 放置 1 h , 待溶剂挥发除去后, 得到 PEI 微孔膜.

收稿日期: 2009-01-27.

基金项目: 吉林省科技发展计划重大项目(批准号: 20086021)资助.

联系人简介: 王贵宾, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事特种高分子材料合成、改性和加工等方面研究.

E-mail: wgb@jlu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 水辅助法制备微孔膜机理

微孔膜的制备机理已有大量的论述^[11-13]：随着溶剂的挥发，使聚合物溶液表面温度降低，此时空气中的水蒸气以微米级小液滴的状态凝结在聚合物溶液表面，由于溶剂挥发，表面聚合物浓度升高，这会进一步降低水和溶液之间的张力，如此水滴会稳定存在不发生融合，并且通过对流进入溶液中并保持于溶液表面，在毛细管现象的作用下水滴会规则排列在溶液表面，待有机溶剂和水依次挥发完毕后，在基底上便留下了表面具有规则微孔的薄膜。因此温度、湿度、聚合物溶液浓度、挥发速度等^[5]是制备微孔膜的影响因素。

2.2 相对湿度对孔形貌的影响

相对湿度是微孔形成的重要条件之一。图1是相对湿度分别为40% (A), 60% (B), 80% (C)和90% (D)时, 0.05 g/mL的聚合物溶液制备的微孔膜的SEM照片。由图1可以看出, 相对湿度为40%时, 膜没有形成微孔; 相对湿度为60%时, 有微米级的孔出现, 但是孔的数量不多, 孔径不均匀; 相对湿度为80%时, 可以得到微孔直径均一(约4 μm)、规则排列的微孔膜; 当相对湿度达到90%时, 除了生成类似图1(C)中的4 μm左右的均匀微孔外, 在局部还可以看到覆盖在小孔上的直径约10 μm的第二层大孔。这是由于高湿度条件下水分子过多团聚, 形成了更大尺寸的水滴进入到了薄膜中。因此, 制备尺寸均一的微孔膜, 环境的相对湿度应该控制在80%, 如此既有足够的水滴紧密排列作为模板, 又不至于湿度过大而发生水滴过多融合的现象。

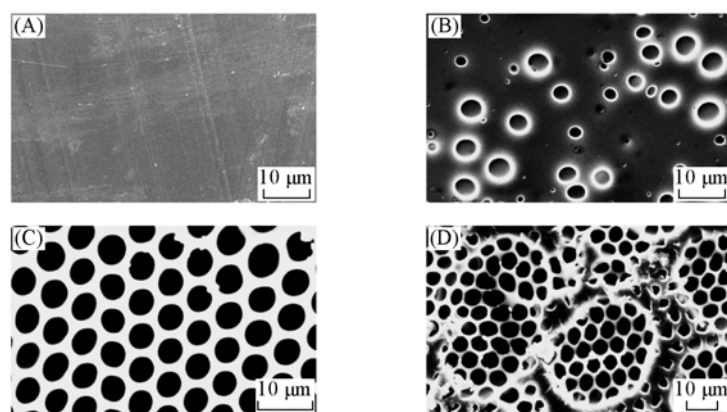


Fig. 1 SEM images of the microporous films under different relative humidity (RH)

(A) RH = 40%; (B) RH = 60%; (C) RH = 80%; (D) RH = 90%.

2.3 聚合物溶液浓度对孔形貌的影响

微孔的形貌是由聚合物与水滴之间的表面张力以及相邻水滴之间的排斥力的平衡作用决定的。因此聚合物溶液的浓度会影响到聚合物的表面张力, 聚合物浓度升高, 表面张力线性递增, 水滴在溶液表面聚集的难度增大, 孔尺寸降低, 孔的数量增加, 而且还会由于形成过多的孔造成拥挤出现表面起伏不平的形貌^[13]。此外聚合物浓度偏低时, 溶液表面张力不够, 孔的形成及固定出现困难, 此时得到的薄膜孔数量少或者出现局部出孔的现象。图2是样品在相对湿度为80%时不同聚合物浓度下制备的微孔膜的SEM照片。由图2可以看出, 当聚合物浓度为0.01和0.03 g/mL时, 出孔数量过少, 孔尺寸偏大; 聚合物浓度为0.10 g/mL时, 孔尺寸降低, 出孔数量增多, 孔的形状不饱满, 而且由于过度拥挤造成表面的起伏很大。当聚合物浓度为0.05 g/mL时, 出孔均一, 孔形貌清晰, 表面平整。

2.4 微孔膜的热稳定性

将图2(C)的样品微孔膜放置在马福炉中, 分别加热到190, 200和210 °C, 恒温30 min后观察其孔形貌的变化。图3为加热后微孔膜的SEM照片, 可以看出, 加热到190 °C时, 孔结构仍保持完好; 在200 °C下, 孔结构也仅有轻微坍塌萎缩, 孔尺寸保持较好; 当达到210 °C接近PEI的玻璃化转变温度时, 聚合物链段发生了运动, 孔逐渐消失。在190 °C下延长热处理时间到72 h发现, 孔形貌与30

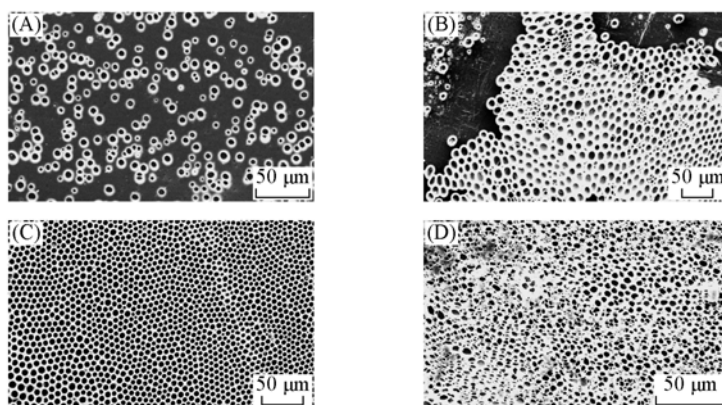


Fig. 2 SEM images of the microporous films under different concentrations

(A) 0.01 g/mL; (B) 0.03 g/mL; (C) 0.05 g/mL; (D) 0.10 g/mL

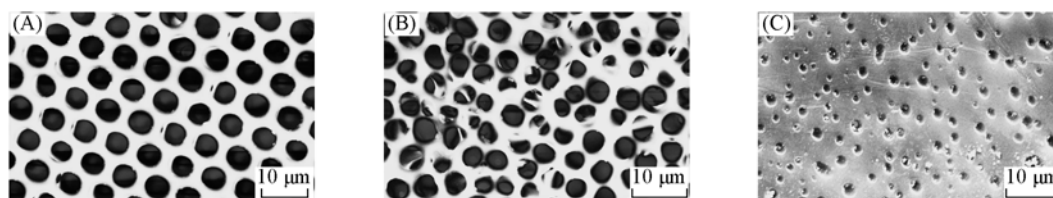


Fig. 3 SEM images of the microporous films(0.05 g/mL) at different temperature for 30 min

(A) 190 °C; (B) 200 °C; (C) 210 °C.

min 处理后的相同, 这说明 PEI 微孔膜在 200 °C 以下具有良好热稳定性, 微孔膜的形貌不会发生变化.

2.5 微孔膜的耐腐蚀性

将图 2(C) 的样品微孔膜分别放置在 80 °C 的体积分数为 5% 的盐酸和 5% 的氢氧化钠溶液中, 测试其耐腐蚀性, 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 在氢氧化钠溶液中处理 12 h 的薄膜孔形貌没有明显变化, 但是在 16 h 后, 孔表面轻微塌陷, 孔壁变薄, 孔尺寸变大, 受侵蚀明显. 多孔膜在盐酸溶液中热处理 16 h 后, 孔的形貌依然保持完好. 这是由于 PEI 分子链中的酰亚胺键易受到碱性介质的作用而发生水解断键, 受酸性介质的影响较小, 即多孔膜的耐腐蚀性能主要取决于 PEI 基体的耐腐蚀性能. 此外, 除 PEI 的良溶剂如 NMP, DMAc, DMF, THF 和 CHCl_3 外, 多孔膜在常规溶剂乙醇、甲苯、丙酮和环己酮中处理后没有变化, 孔形貌保持完整.

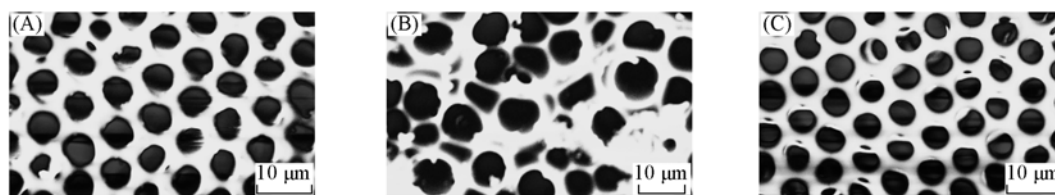


Fig. 4 SEM images of the microporous films(0.05 g/mL) after corrosion treatment

(A) NaOH solvent(12 h); (B) NaOH solvent(16 h); (C) HCl solvent(16 h).

2.6 微孔膜的力学性能

测试图 2(C) 样品微孔膜以及无孔的 PEI 薄膜的力学性能, 结果如表 1 所示. 结果表明, 发孔后膜的模量没有变化, 强度和断裂伸长率明显下降, 但是对于微孔膜, 其仍然保持较好的机械性能, 膜弯折时, 具有较好的柔韧性, 不会发生脆性断裂.

Table 1 Mechanical properties of PEI film and PEI microporous film

Sample	Tensile modulus/GPa	Tensile strength/MPa	Elongation at break(%)
PEI film	1.80	80	75
PEI microporous film	1.76	45	6

综上所述, 使用易挥发且与水不相溶的氯仿作为 PEI 的溶剂, 通过控制环境相对湿度(80%)、温

度(18 ℃)和 PEI 溶液浓度(0.05 g/mL), 使用水辅助法成功制备了孔径均一、出孔面积大、重复性高的 PEI 微孔膜. 微孔膜能够承受 200 ℃ 以下的高温处理, 保持孔形貌不变, 而且耐酸性优异, 耐碱性稍弱, 耐常规有机溶剂性良好, 微孔膜具有较好的力学性能.

参 考 文 献

- [1] Widawski G. , Rawiso B. , Francois B. . Nature[J] , 1994 , **369** : 387—389
- [2] Francois B. , Pitois O. , Francois J. . Adv. Mater. [J] , 1995 , **7**(12) : 1041—1044
- [3] Peng J. , Han Y. C. , Yang Y. M. , *et al.* . Polymer[J] , 2004 , **45**(2) : 447—452
- [4] Connal L. A. , Qiao G. G. . Adv. Mater. [J] , 2006 , **18**(22) : 3024—3028
- [5] Boer B. D. , Stalmach U. , Nijland H. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2000 , **12**(21) : 1581—1583
- [6] Wang C. Y. , Mao Y. D. , Wang D. Y. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J] , 2008 , **18**(3) : 683—690
- [7] Tian Y. , Liu S. , Ding H. Y. , *et al.* . Polymer[J] , 2007 , **48**(8) : 2338—2344
- [8] Yabu H. , Tanaka M. , Ijio K. , *et al.* . Langmuir[J] , 2003 , **19**(15) : 6297—6300
- [9] Song L. L. , Bly R. K. , Wilson J. N. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2004 , **16**(2) : 115—118
- [10] SUN Wei(孙巍) , TANG Yue-Chao(唐越超) , JI Jian(计剑) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2007 , **28**(7) : 1388—1392
- [11] Francois B. , Pitois O. . Colloid Polym. Sci. [J] , 1999 , **277**(3) : 574—578
- [12] Pitois O. , Francois B. . Eur. Phys. J. B[J] , 1999 , **8**(2) : 225—231
- [13] Bunz U. H. F. . Adv. Mater. [J] , 2006 , **18**(8) : 973—989

Polyetherimide Microporous Films Prepared by Water-assisted Method

ZHAO Yan¹ , ZHANG Shu-Ling¹ , LIU Bai-Jun¹ , ZHANG Chun-Feng¹ , HU Yong-Cai² , WANG Gui-Bin^{1*}

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract Polymeric microporous films were successfully prepared from polyetherimide/chloroform solutions by water assisted method. The influence of key operating conditions on the morphology of pores, such as relative humidity and polymer concentration, were studied. By optimizing the humidity and polymer concentration, the regular and uniform microporous films based on polyetherimide(Ultem 1010) could be obtained. Moreover, the thermal stability, corrosion resistance and mechanical properties of the microporous films were excellent.

Keywords Polyetherimide; High performance polymer; Microporous film; Water assisted method

(Ed. : D, Z)