

聚酰胺酸纳米乳液的形成与影响因素

罗小兰 童跃进* 胡炳环 关怀民

(福建师范大学化学与材料学院, 福建省高分子材料重点实验室, 福州 350007)

摘 要 通过在聚酰胺酸(PAA)的 DMAc 溶液中添加胺和非溶剂, 制得 PAA 纳米乳液。透射电镜和激光粒度仪的分析表明: PAA 纳米乳液液滴的形状较为规整, 尺寸分布在 50~100 nm 之间。研究了 PAA 纳米乳液形成的影响因素, 发现聚酰胺酸盐的形成是 PAA 纳米乳液的形成和稳定的关键。结果表明: 以甲醇为分散介质, 控制三乙胺与 PAA 中羧基的比例(R)在 0.6~0.7 之间, 甲醇与 DMAc 的比值(P/S)在 1.5~2.25 之间, 可以制得稳定的 PAA 纳米乳液。

关键词 聚酰胺酸 纳米乳液 形成过程 影响因素

中图分类号 O631.6 文献标志码 A

纳米乳液, 也被称为细乳液、亚微米乳液等, 因其特有的粒度尺寸(20~200 nm)、光学透明性以及具有抗沉降和乳析的动力学稳定特性, 在化学化工、医学制药以及日用化妆品等领域有着广泛的应用^[1-3], 其中纳米乳液聚合被用来从液态单体分散相制备聚合物纳米颗粒(纳米凝胶)^[4,5], 但是鲜见以聚合物直接为分散相的纳米乳液。

聚酰亚胺是目前工业上实际使用的耐热等级最高的聚合物材料, 而聚酰胺酸是聚酰亚胺的一种前体, 由于其具有优良的加工性能且可以经热或化学亚胺化转化为聚酰亚胺, 而被广泛采用^[6,7]。有关聚酰亚胺或聚酰亚胺前体纳米乳液的研究至今未见报道。本文通过在聚酰胺酸中添加胺和非溶剂来制备聚酰胺酸纳米乳液, 并研究了影响聚酰胺酸纳米乳液形成的因素。本文研究的聚酰胺酸纳米乳液, 除了可用于电沉积制备聚酰亚胺涂层外^[8,9], 还可以转化为聚酰亚胺超微或纳米微粒、聚酰亚胺/有机或无机纳米复合材料、多孔材料和微胶囊等^[10,11]。

1 实验部分

1.1 主要试剂

均苯四酸二酐(PMDA), 化学纯(国药集团化学试剂有限公司); 二苯醚二胺(ODA), 化学纯(国药集团化学试剂有限公司); N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)(国药集团化学试剂有限公司), 分析纯; 三乙胺(国药集团化学试剂有限公司), 分析纯; 甲醇(国药集团化学试剂有限公司), 分析纯。其中 PMDA 和 ODA 在使用前都先进行升华提纯。

1.2 PAA 溶液的制备

在装有机机械搅拌器的单口烧瓶中加入准确称量的 ODA, 再加入计算量的 DMAc, 搅拌至 ODA 完全溶解。按等摩尔的比例将 PMDA 加入烧瓶中, 配成反应物质量浓度约为 15% 的溶液, 在冰水浴中搅拌反应 4 h, 然后室温下搅拌过夜, 得到 PAA 溶液。

1.3 PAA 纳米乳液的制备

按一定比例准确称取一定量 PAA 溶液、DMAc 和三乙胺, 在室温或某特定温度下搅拌混合, 然后向体系中缓慢加入一定量的非溶剂(如甲醇)继续搅拌混合。以上制得的混合物在 25℃ 恒温水浴中恒温 10 min, 就可制得 PAA 乳液或纳米乳液。

1.4 表征

PAA 溶液的粘度用乌氏粘度计测定^[12], PAA

2008 年 12 月 19 日收到 新加坡科技部材料研究院合作课题资助

* 通信作者简介: 童跃进 (1958—), 男, 教授, 研究方向: 高分子材料

改性, E-mail: tongyuejin@yahoo.com.cn

溶液稀释 c 至 0.5 g/dL 左右, 测试前在 501 型超级恒温浴槽于 25°C 恒温 10 min , 采用英国 Malvern Zetasizer Nano ZS 型激光粒度分析仪测定粒子的粒径分布。乳液稀释至 0.1% (质量分数) 左右直接放入样品盒内测量, 计算平均粒径和粒径分布。采用日本 JEM 1200-EX 型透射电镜 (TEM) 观察液滴的形态和尺寸。取 1 滴待测试样稀释, 超声分散后取 1 滴于铜网上, 晾干后在透射电子显微镜上观察、摄像。

2 结果与讨论

2.1 PAA 纳米乳液的制备与表征

PAA 纳米乳液的形成过程如图 1 所示。首先, PAA 由二酞酰单体和二氨基单体在极性非质子有机溶剂中混合反应制得, PAA 粘度为 1.78 dL/g 。实际上, PAA 纳米乳液的形成是通过聚酰胺酸盐溶液进行的, PAA 与有机胺 (三乙胺) 反应生成聚酰胺酸盐 (部分成盐), 在搅拌下慢慢加入甲醇, 形成以甲醇为分散介质, 分散相含有聚合物、溶剂和沉淀剂的乳液体系。通过控制各组分的相对含量及条件, 可以得到 PAA 纳米乳液。这里聚酰胺酸盐作为一种离子型表面活性剂有稳定纳米乳液液滴的作用。

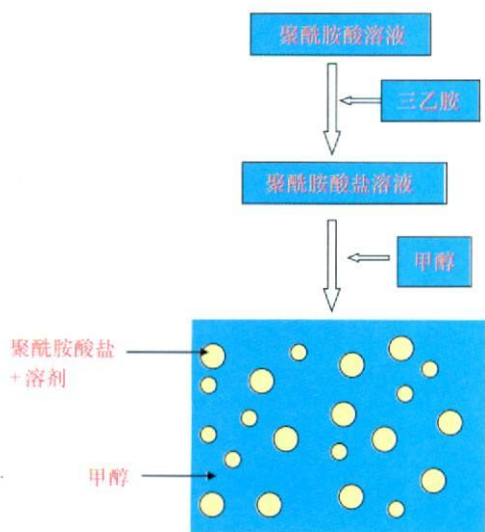


图 1 PAA 纳米乳液的形成过程

外观示意图。外观上看, 纳米乳液呈现半透明且带乳光。图 3 是 PAA 纳米乳液的透射电镜图, PAA 纳米乳液的液滴形状为近似球状, 粒径分布较为均匀。激光粒度仪测试结果则显示纳米乳液的粒径在 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 之间 (图 4)。



图 2 PAA 纳米乳液 (左) 和 PAA 乳液 (右)
(粒径分别为 82.4 nm 和 453.45 nm)



图 3 PAA 纳米乳液的 TEM

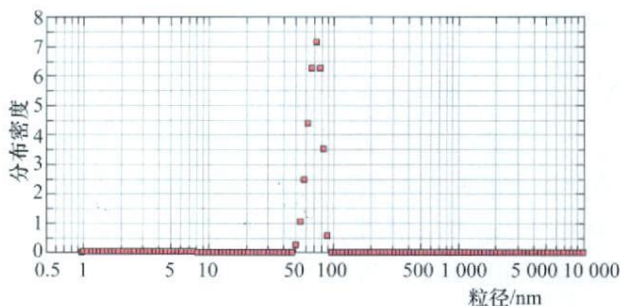


图 4 纳米乳液的粒径分布

2.2 PAA 纳米乳液形成的影响因素

2.2.1 三乙胺添加量的影响

三乙胺的添加量对 PAA 纳米乳液的形成有显著的影响。由表 1 可知, 随着三乙胺用量的增加,

图 2 是所制备的 PAA 纳米乳液和普通乳液的

PAA 乳液的外观由不透明乳白色向透明浅黄色过渡,分散相液滴由大变小再变大。未添加三乙胺的 PAA 不能被乳化,一加入非溶剂甲醇即发生沉淀。当三乙胺与 PAA 羧基的比例小于 0.4 时,所得的乳液外观为乳白色,粒径大于 100 nm,这时形成的聚酰胺酸盐还不足以形成稳定的 PAA 纳米乳液;当三乙胺与羧基的比例在 0.6~0.7 之间时,乳液呈半透明带黄绿色,粒径小于 100 nm;当三乙胺与羧基的比例大于 0.8 时,乳液虽然呈现透明黄色,但是粒径却大于 100 nm,这可能是由于三乙胺的加入,离子化程度加大,聚合物分子链高度扩展, PAA 处于溶胀状态。从表 1 中还可得知,随着三乙胺用量的增加,乳液的贮存稳定时间变长。当三乙胺与羧基的比例为 0.4 时,乳液的贮存稳定时间还不足 10 d 而三乙胺与羧基的比例为 0.6 时,乳液的贮存稳定时间超过 120 d。因此要制备粒径小于 100 nm、稳定的 PAA 纳米乳液,必须控制三乙胺与羧基的比例在 0.6~0.7 之间。

表 1 三乙胺用量变化对纳米乳液形成的影响

编号	R R = n(TEA) / n(COOH)	平均粒 径 /nm	贮存稳定 时间 /d	外观
1	0.4	170.1	< 10	乳白色
2	0.6	65	> 120	半透明带黄绿色
3	0.7	90	> 120	半透明带黄绿色
4	0.8	120.5	> 120	透明黄色
5	1	153.4	> 120	透明浅黄色

* P/S = 1.5; 固含量 = 5.2%。

2.2.2 三乙胺加入方式的影响

三乙胺的加入方式也会影响纳米乳液的形成。在相同含量的 PAA、溶剂、三乙胺和甲醇的条件下,制得两种 PAA 纳米乳液。一种是在室温下加入三乙胺,另一种是将三乙胺加入后与聚合物在 40℃ 下恒温 30 min,激光粒度仪结果显示,在室温下加入三乙胺所制得的纳米乳液的粒径为 96.44 nm,而在 40℃ 恒温 30 min 所制得的纳米乳液粒径为 83.42 nm,在其它条件相同的情况下,这两种乳液粒径大小不同,可能是由于在 40℃ 的情况下,三乙胺与 -COOH 的反应更完全,使得乳化效果更显著。

2.2.3 甲醇添加量的影响

甲醇是 PAA 的不良溶剂或沉淀剂,在 PAA 纳米乳液的形成过程中又是分散介质。由表 2 可知:随着甲醇含量的增加,分散相液滴由大变小再变大。这是由于刚加入甲醇时,乳液还未完全形成, PAA 处于溶胀状态。等到 P/S 值增加到一定程度,乳液以至纳米乳液得以形成。继续增加甲醇含量,由于非溶剂的聚沉作用,液滴间的并聚,使得液滴粒径又逐渐变大。

表 2 甲醇的含量对纳米乳液的影响

编号	P/S	平均粒径 /nm	贮存稳定性 /d	外观	成膜性
1	0.5	382.54	> 120	黄色透明粘稠	良
2	0.75	330.4	> 120	黄色透明粘稠	良
3	1	286.22	> 120	黄色透明粘稠	良
4	1.25	205.6	> 120	黄色透明粘稠	良
5	1.5	83.42	> 120	半透明带黄绿色	良
6	2	62.41	> 120	半透明带黄绿色	良
7	2.25	95.6	> 120	半透明带黄绿色	良
8	2.5	128.9	< 120	半透明带乳白色	良

* R = 0.6; 固含量 = 5.2%。

2.2.4 不同分散介质的影响

不同的分散介质因其极性和对 PAA 的溶解性差异,对纳米乳液的形成也有影响。除了甲醇,本实验还考察了水和丙酮作为分散介质对纳米乳液形成的影响。从表 3 可知,以水和甲醇为分散介质所制备的乳液粒径小于 100 nm,而以丙酮为分散介质所得的乳液粒径则比较大,这说明以甲醇和水作分散介质可以制得小粒径的乳液。从表 3 中还可知,以水为分散介质虽然可以制得粒径较小的乳液,但是它的成膜性差,不利于应用,这可能是由于 PAA 在水中易于降解,使其分子量下降,不利于成膜。因此,本文实验选用甲醇作分散介质。

表 3 不同的分散相对纳米乳液的影响

编号	分散相	平均粒径 /nm	贮存稳定性 /d	外观	成膜性
1	水	67.11	< 120	半透明带黄绿色	差
2	甲醇	58.05	> 120	半透明带黄绿色	良
3	丙酮	185.2	< 120	半透明带乳白色	良

* R = 0.6; 固含量 = 5.2%。

3 结论

本文研究了 PAA 纳米乳液的形成与影响因素。结果表明,以甲醇为分散相,控制 R 在 $0.6 \sim 0.7$ 之间, P/S 在 $1.5 \sim 2.25$ 之间,就可以制得稳定的 PAA 纳米乳液。聚酰胺酸先与三乙胺充分反应形成聚酰胺酸盐,再加入甲醇,效果较好。微乳液的形成和稳定性主要与聚酰胺酸的含量、三乙胺的添加量以及甲醇与 DMAc 的比例有关,增加三乙胺的浓度可以增加微乳液体系的稳定性,也降低微乳液的粒径,聚酰胺酸盐的形成是 PAA 纳米乳液的形成和稳定的关键。

参 考 文 献

- 1 Solans C, Izquierdo P, Nolla J *et al*. Nano-emulsions: Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2005, 10: 102—110
- 2 Tadros T, Izquierdo P, Esquena J *et al*. Formation and stability of nano-emulsions. Advances in Colloid and Interface Science, 2004; 108—109, 303—318
- 3 Sonnevile-Aubrun O, Sinonnet J-T, L'Alloret F. Nanoemulsions: a new vehicle for skin care products. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 108—109, 145—149
- 4 Antonietti M, Landfester K. Polyreactions in miniemulsions. Prog Polym Sci, 2002, 27: 689—757
- 5 Asua JM. Miniemulsion polymerization. Prog Polym Sci, 2002, 27: 1283—1346
- 6 Matienzo L J, Unertl W N. In Ghosh M K, Mital K L. eds. Polyimides: Fundamentals and Application, New York and London: Plenum Press, 1996
- 7 Ree M. High performance polyimides for applications in microelectronics and flat panel displays. Macromolecular Research, 2006, 14(1): 1—33
- 8 Chen Y, Iroh J O. Electrode position of BTDA-ODA-PDA polyamic acid coatings on carbon fibers from nonaqueous emulsions. Polym Eng Sci, 1999, 39(4): 699—707
- 9 Qariouh H, Raklaoui N, Schue R, *et al*. Electrophoretic deposition of polyetherimide from an aqueous emulsion: optimization of some deposition parameters. Polym Int, 1999, 48(12): 1183—1192
- 10 Nagai K, Takaki T, Norimatsu T, *et al*. Fabrication of highly spherical millimeter-sized poly(amic acid) capsules by removing nonvolatile solvent. Macromol Rapid Commun, 2001, 22(16): 1344—1347
- 11 Urban D, Takamura K. Polymer dispersions and their industrial applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002
- 12 郑昌仁. 高聚物分子量及其分布. 北京: 化学工业出版社, 1986, 34—83

Formation and its Influencing Factors of Polyamic Acid Nano-emulsion

LUO Xiao-lan, TONG Yue-jin*, HU Bing-huan, GUAN Huaimin

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, Fuzhou 350007, P. R. China)

[Abstract] Polyamic acid (PAA) nano-emulsions were formed by adding an amine and a non-solvent of PAA to a solution of PAA in turn. These droplets range in size from 50 to 100 nm supported by light-scattering particle size analyzer and transmission electron microscopy. The results showed that polyamic acid salt was of great importance for the formation of nano-emulsion. Further, the effects of varied amounts of components for polyamic acid, amine, and methanol on the nano-emulsion were investigated. To get a stable nano-emulsion in methanol, the following ratios are required: amine/COOH = $0.6 \sim 0.7$, non-solvent / solvent = $1.5 \sim 2.25$.

[Key words] polyamic acid nano-emulsion formation influencing factors