

脱模溶剂对制备聚苯乙烯表面大孔材料的影响^{*}

邓建元^{**} 田晓曼 范瑾巍 杨万泰

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 采用马来酸酐-醋酸乙烯共聚物乳液为模板,分别以水、乙醇和丙酮为脱模溶剂,合成了表面层(厚度为 10 μm)为大孔结构(孔径为 250 ~ 400 nm)的聚苯乙烯(PS)孔材料.用扫描电子显微镜(SEM)测定了材料表面的微观形貌,SEM 照片显示出 3 种脱模溶剂均能制备 PS 大孔材料,其中水为脱模溶剂时对 PS 基材的不利影响最小.用傅立叶红外光谱仪(FTIR)表征了脱模后孔内被固定的特征基团,结果表明,不同的脱模溶剂分别对应不同的孔内基团,即水-羧基、乙醇-酯基及丙酮-酐基.测定了 3 种脱模溶剂的脱模速率,其顺序为丙酮 > 乙醇 > 水.

关键词 大孔聚合物,聚苯乙烯(PS),脱模溶剂,孔内基团

多孔材料按孔径大小可分为 3 类^[1],微孔材料(< 2 nm);介孔材料(2 ~ 50 nm);大孔材料(> 50 nm).也有将大孔材料界定为孔径 > 100 nm 的提法^[2].大孔材料因其孔径较大,能容纳更大的分子,便于孔道内进行化学修饰及纳米组装,使其在分离^[3]、催化^[4]及光子技术^[5]等领域得到广泛的应用.特别是在大分子催化、生物分子和化学吸附领域有其独特的用途,如固定酶用作生物反应器^[6],PS/PVC 互贯大孔树脂对脲酸的吸附^[7]等.有序大孔材料的合成虽刚刚起步^[8],但已成为近年来的研究热点^[9~12].

模板法是制备孔材料的一种简单而有效的方法.采用模板法合成孔材料可通过改变模板的尺寸和形状来精确控制孔的大小和形状;也可根据所要识别、分离或催化底物的结构和性质,选择带有一定基团的模板物获得具有所需功能的孔材料^[13].

我们采用自制马来酸酐-醋酸乙烯共聚物(P(MAn-*alt*-VAc))乳液^[13]为模板,以水为脱模溶剂,制备了孔径在 250 ~ 400 nm 可控的聚苯乙烯(PS)表面限定区域内的大孔孔群^[14];又以丙酮为脱模溶剂,合成了形状可任意控制的 PS 大孔材料单块(monolith)^[15].由于实验所采用的模板共聚物中含有马来酸酐单体,在形成骨架聚合物 PS 的反应过程中,其易与聚合单体苯乙烯反应生成电子转移络合物(CTC)^[16],故在脱模形成孔材料的同时酐基将保留在孔道内.酐基是一种具有较强活

性的反应性基团,很容易与不同种类的脱模溶剂发生反应,致使留在孔道内的酐基转变为其他基团.本文在文献[14]的基础上合成了一种全表面层带有大孔结构的 PS 材料,探讨了制备过程中,3 种环境友好的通用型溶剂(水、乙醇和丙酮)用作脱模溶剂时对多孔材料微观形貌及孔内活性基团的影响,为此类材料的进一步功能化应用奠定了初步的基础.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St),分析纯,天津市福晨化学试剂厂,使用前经减压蒸馏精制;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,北京金龙化学试剂有限公司,经重结晶精制;二乙烯基苯(DVB),色谱级,瑞士 Fluka 公司;丙酮,分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司;乙醇,分析纯,北京世纪红星化工有限责任公司;去离子水,自制.

1.2 PS 表面大孔材料的制备

1.2.1 水/乙醇为脱模溶剂 按照文献[12]所列条件合成 P(MAn-*alt*-VAc)乳液.将单体马来酸酐 4.96 g 和醋酸乙烯酯 4.34 mL (摩尔比为 1:1),引发剂 BPO 0.1 g,溶剂乙酸丁酯 42 mL,放入 250 mL 的三口瓶中([MAn + VAc] = 2 mol/L),通氮气 30 min 排除空气.在(80 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中反应 8 h,聚合完成后将乳液进行离心分离,倒去残液.加入适量溶剂乙酸丁酯配成离心前的乳液浓度.用能

控制膜层厚度的 QTG 型涂布器将乳液涂于载玻片 (25 mm × 25 mm × 1 mm) 上,使其形成一层厚度为 10 μm 的均匀涂层。室温下待溶剂乙酸丁酯自然挥发后,共聚物微球将留在载玻片上,用其作模板,并平置于称量瓶底部。以 St 为单体,加入适量引发剂 BPO 及 1 wt% 的交联剂 DVB 并混合均匀;将该混合物倒入称量瓶内,覆盖在模板上约 1 cm 厚,密闭,80℃ 下聚合 8 h。聚合反应完毕,取出带有模板的聚合物并去除载玻片。将该聚合物放入盛有水或乙醇的容器中,78℃ 下浸泡 48 h 脱除模板,然后真空干燥 3 h,得到表面层带有大孔结构的 PS 基板。制备过程如图 1 所示。

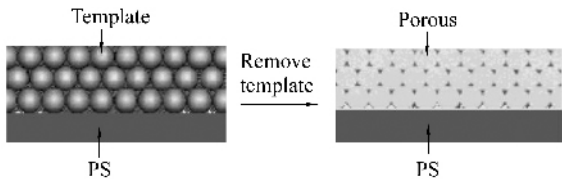


Fig. 1 Illustration for preparation of surface-macroporous PS

1.2.2 丙酮为脱模溶剂 将交联剂加入量改变为 10 wt%,其余配方及聚合条件同 1.2.1 节实验。在聚合得到模板/PS 复合物后,以丙酮为脱模溶剂,常温下脱模 1 h,同样得到表面层带有大孔结构的 PS 基板。

1.3 测试及表征

1.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 将待测样品表面/断面 (样品预先在液氮中冷冻后掰断) 喷金

后,用 S-250 MK3 型 Cambridge (英国) 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的表面/断面微观形貌。

1.3.2 红外光谱仪 (FTIR) 将 PS 基板表面上的孔结构部分 (肉眼观察为白色,与透明色的 PS 基材有明显界面) 用刀片仔细刮下,与 KBr 一起研磨压片,用 FT-IR670 型红外光谱仪 (美国 Nexus 公司) 进行测试分析。

1.3.3 模板 P(MAn-*alt*-VAc) 溶解性 将合成的 P(MAn-*alt*-VAc) 乳液自然挥发掉溶剂乙酸丁酯,然后研磨分散。称取 50 mg P(MAn-*alt*-VAc),分别倒入盛有 50 mL 溶剂 (水、乙醇、丙酮) 的烧杯中,在缓慢搅拌状态下分别于 23℃ (室温) 及 78℃ 下测试模板完全溶解所需的时间。

1.3.4 脱模效率 将聚合后的模板/PS 复合物分别浸泡于丙酮 (室温)、水和乙醇 (均为 78℃) 中,脱除模板。脱除过程中,每隔一定的时间将复合物取出,放入真空烘箱内 (50℃, 0.1 MPa) 干燥 20 min,以除去溶剂。称重 (± 0.0001 g)。重复上述操作,直至样品质量不再改变为止。实验中由于丙酮溶解脱除模板速度较快,故取样的时间间隔应相应缩短。

2 结果与讨论

2.1 表面大孔 PS 制备过程的微观形貌

图 2 是以 P(MAn-*alt*-VAc) 为模板,水为脱模溶剂时,PS 表面孔材料制备全过程的微观形貌图片。

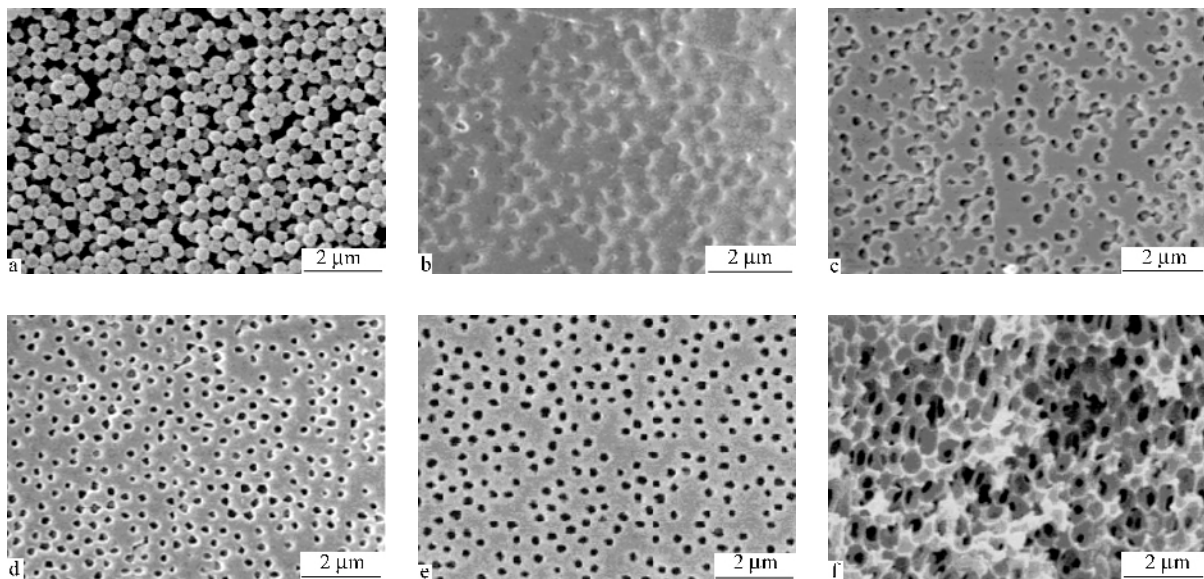


Fig. 2 SEM images in the processing of synthesizing the macroporous PS

a) Template; b) Composite of PS/template; c) PS/template after 5 min in hot water (78℃); d) PS/template after 15 min in hot water (78℃); e) The template was removed completely after 48 h in hot water (78℃) and formed surface-macroporous PS; f) Cross-section of macroporous PS

图 2(a)是置于载玻片上的共聚物乳液经溶剂乙酸丁酯自然挥发后留下的微球,用作模板.这些模板微球大小均匀、形状一致,呈无规多层排列.图 2(b)是聚合了模板的 PS 复合物外表面的 SEM 照片,从该图中可清楚地看到模板微球已单个分散嵌入 PS 表层内.图 2(c)是模板/PS 复合物在 78℃热水溶液中浸泡 5 min 后的表面形貌,与溶剂水接触的最外层模板在溶剂化作用下已部分脱除,呈现出孔的形状.图 2(d)是经过 15 min 浸泡脱模后的 PS 表面形貌,可以看到大部分的外层模板已被脱除,出现孔洞.图 2(e)是经过 48 h 浸泡后的 PS 基材的表面形貌,显示出聚合后嵌入 PS 基材内的模板已全部脱除,在原来模板的位置上形成了孔洞.图 2(f)是 PS 表面孔结构部分的断面形貌,进一步证明了模板已全部脱除,形成了内部相通的孔道.

用乙醇及丙酮作脱模溶剂制备孔材料的工艺过程与用水的相同,但在脱模时间、表面孔的微观形貌及生成的孔内基团上又有所不同.下面将详细讨论脱模剂对上述几种因素的影响.

2.2 脱模剂对脱模时间的影响

表 1 为 P(MAn-*alt*-VAc)在丙酮、乙醇、水这 3 种溶剂中的溶解性能.

Solvents	Dissolving time (min)	
	23℃	78℃
Acetone	3 s	—
Ethanol	Turbid after 1 h	8.20
Water	Remains unchanged after 1 h	6.38

溶解实验证明 P(MAn-*alt*-VAc)微球在室温下能迅速溶于丙酮,微溶于乙醇,不溶于水.加热条件下均能溶解.表 1 数据表明脱模溶剂与共聚物微球间的相互作用非常强烈,在数秒(丙酮)或数分钟(水/乙醇)内就能将共聚物完全溶解.3 种溶剂的溶解速率为丙酮>>水>乙醇.

图 3 是分别采用上述 3 种溶剂作脱模剂时,其模板脱除率与脱模时间的关系曲线.

从图 3 可以看出,完全脱除模板所需时间为丙酮 50 min,乙醇 24 h,水 37 h.3 种脱模溶剂的脱模时间均比表 1 中的溶解时间(< 9 min)要长得多,而且脱模速率顺序与表 1 中的共聚物溶解速度顺序不完全一致.实验结果表明,虽然溶剂对共聚物的溶解能力较强,溶解时间较短,但由于孔群有一定的纵深,脱模溶剂的渗透及扩散均需一定

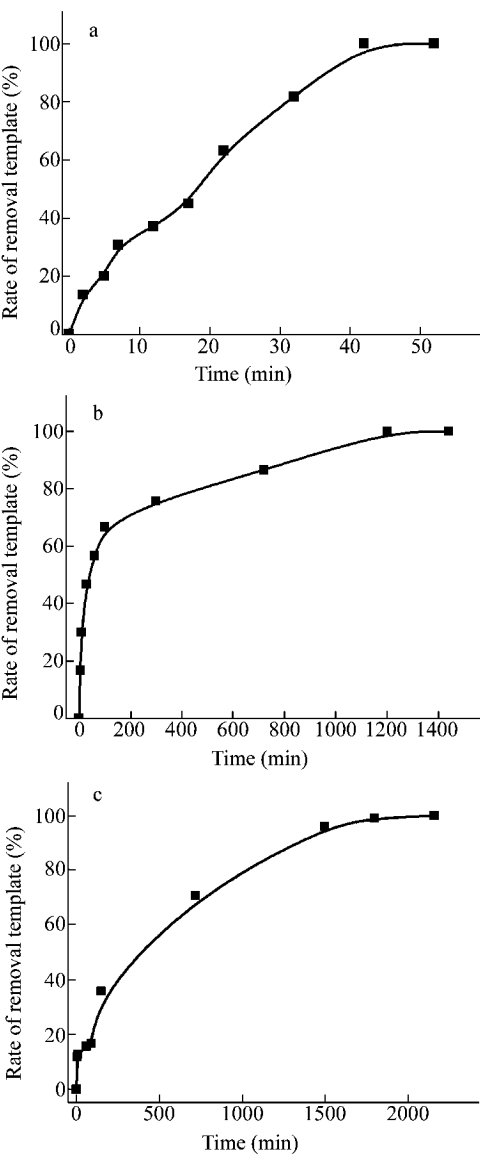


Fig. 3 Curve of template's dissolving time in different solvents
a) Acetone (room temperature); b) Ethanol (78℃); c) Water (78℃)

时间.特别是与单纯的模板溶解实验不同,脱模还需克服模板共聚物与 PS 基材间的相互作用力.所以脱除模板的时间不仅与溶解共聚物的时间有关,而且还取决于溶剂扩散进入孔道的时间.

丙酮为脱模溶剂时,整个脱模过程的速率变化不大(图 3a),表明丙酮不仅是模板的良溶剂,而且其与 PS 基材的亲合性也很好,能迅速被 PS 基材表面及孔道内表面所容纳,顺利进入已形成的孔道内,逐步溶解模板,完成脱模过程.

图 3(b)表明,在脱模初期(≤ 2 h),乙醇脱除模板的速率较快,然后趋缓.这是由于乙醇虽然与丙酮类似,与 PS 的亲合性较好,使其扩散进入孔

道内的时间也较短,但由于乙醇溶解模板的能力是 3 种脱模溶剂中最弱的(见表 1),使得脱模时间远远长于丙酮。

水溶解共聚物微球的速率要快于乙醇(表 1),但脱除模板的速率却比乙醇慢很多。原因在于 PS 是疏水性聚合物,本身与水不具备亲和性。水之所以能接近 PS 基材并进入孔道内,归因于水与模板间较强的相互作用。当水与 PS 外表面的模板接触时,在强烈的溶剂化作用下,水溶解掉最外层的模板共聚物,接着进入由此形成的孔道内,依次溶解掉与之相接触的模板微球。但由于 PS 的疏水性,使其扩散进入孔道的速度大大减慢。从图 3(c)中也可看到,在脱模初期(≤ 1 h)的脱除速度很快。这是由于热水与处于外表面的模板接触面积大,造成短时间内溶解掉较多的模板所致。其后脱模速率变化不大,表明扩散控制着脱模速率。

2.3 脱模溶剂对 PS 孔材料的影响

从 SEM 照片(图 4)看到 3 种溶剂作为脱模溶剂所得到的 PS 表面孔均清晰可见,但孔的大小及形状并不均一,似乎与形状大小高度均一的模板未能一一对应。这是由于图 4 只是呈现了位于材料最外层(top surface)孔的形貌,而 SEM 照片中的模板却是未经 PS 遮盖的全貌(图 2a)。孔的大小是由于模板在外表面的排列位置不一致所引起^[17]。至于孔的密度看似较模板的稀疏,原因在于多层模板叠加与单层孔的视觉效果存在差异所致^[13]。这从未脱模前的模板/PS 复合物的表面形貌(图 2b)中也可清楚地看到某些模板的位置较为突出,某些被 PS 覆盖较多,位于第二层以下的则被 PS 完全覆盖不能看到。

3 种脱模溶剂比较,不同脱模溶剂在外表面留下的孔形状存在着细微差别。在相同合成配方下,乙醇脱除模板形成的孔形较圆,呈现出一圈明显的白色边缘(图 4b)。这是因为乙醇的溶解度参数为 12.7^[18],其对 PS(溶解度参数 9.1)有轻微的溶胀作用,而水的溶解度参数为 23.4,对 PS 完全无影响。

由丙酮的溶解度参数 9.8 可以看到,丙酮既是模板的脱模剂又是 PS 的良溶剂。所以在选用丙酮作脱模剂时,必须调整合成配方,增加交联剂的用量,提高交联密度,以抵抗丙酮的溶剂化作用。从图 4(c)中看到,在 10 wt% 交联剂用量时丙酮脱模后形成的孔比水的大,但不如乙醇的规则,而且透过表面孔可清晰地看到内部的多层结构,孔

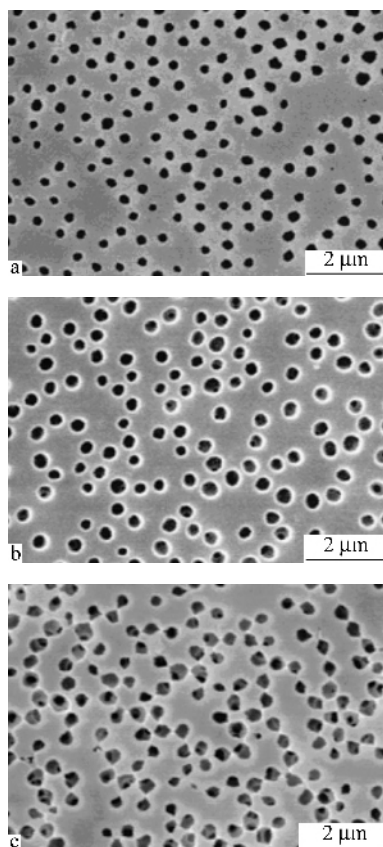


Fig. 4 SEM images of the macroporous PS formed in different solvents

a) Water ; b) Ethanol ; c) Acetone

道相互连通的现象。这可能是由于丙酮对 PS 的溶胀作用较大,当脱模完成后,随着丙酮溶剂的快速挥发,溶胀孔也相应快速收缩,形成了不规则的孔形。但当交联剂量过大时,又将造成材料变脆,尤其是在模板脱除成孔的位置上,应力集中将导致裂纹产生。

水是 PS 的不良溶剂,其作用只是溶解模板,对基材无不良影响。故单纯从合成孔材料的角度来看,用水作脱模剂的综合效果最好,一方面可以大幅减少交联剂的用量,从而避免交联剂过多引起材料变脆的弊病;另一方面,水是一种既无毒无害又廉价的通用溶剂,符合环保要求,有效减低制作成本。虽然水扩散进入孔道的时间较长,但对合成表面多孔结构材料而言,由于其孔结构部分很薄(μm 级),表面积又相对较大,使得脱模剂与模板的接触面较大,利于溶剂加速渗透,能有效缩短脱模时间。

2.4 脱模溶剂与孔内基团的关系

2.4.1 丙酮与酞基 由于模板共聚物的合成

单体为马来酸酐和醋酸乙烯酯,在聚合完成后共聚物微球表面将吸附一些未反应的单体,当以此微球为模板与聚合单体苯乙烯共聚时,微球表面吸附的马来酸酐单体极易与苯乙烯单体共聚(电荷转移络合物 CTC 交替共聚体系),从而将酸酐基团引入到孔内表面上^[14].

图 5 为分别以丙酮、乙醇、水为脱模溶剂制备 PS 孔材料时,材料表面孔结构部分的红外光谱图.

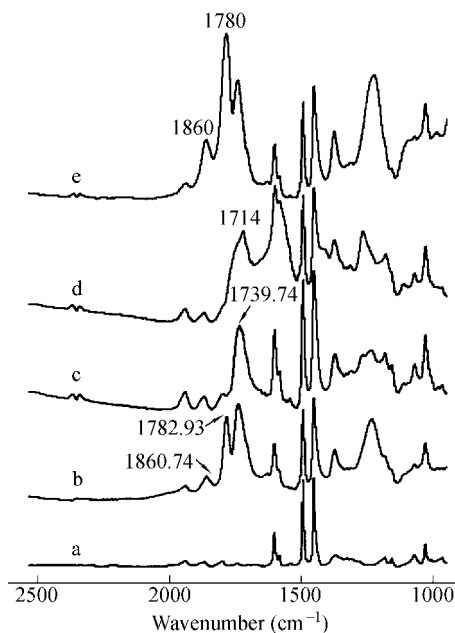


Fig. 5 FTIR spectra for the macroporous PS formed by removing template with different solvents

a) PS; b) Acetone; c) Ethanol; d) Water; e) PS/Template composite

与纯 PS 的光谱图(图 5a)比较,由丙酮脱模形成的 PS 孔结构谱图(图 5b)上可明显看到在 1860 cm^{-1} 处有一个弱的不对称峰及在 1782.95 cm^{-1} 处有一个对称的羰基峰,这与酸酐基团的特征吸收峰相符,表明酐基已经被固定在孔道内表面上.

实验结果表明,用丙酮作脱模溶剂在脱除模板形成孔结构时,也在孔内同步引入了酐基.酐基具有较强的活性,可以与其他基团反应,进一步将需要的分子或基团引入孔道内,扩大孔材料的应用领域.但由于丙酮是 PS 的良溶剂,故在合成配方中,应将交联剂 DVB 用量调节到合适的配比才

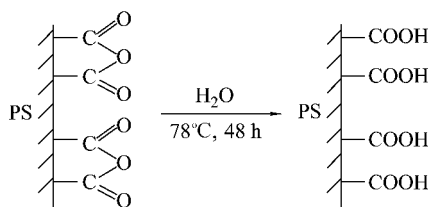
能使脱模后的 PS 孔材料具有一定的力学性能.实验曾考察了将 DVB 用量在 $5\text{ wt}\% \sim 20\text{ wt}\%$ 之间调节的情况,结果表明,交联剂用量在 $10\text{ wt}\% \sim 15\text{ wt}\%$ 时所合成的 PS 基材能耐丙酮长时间浸泡.

2.4.2 乙醇与酯基 由乙醇脱模形成的 PS 孔材料谱图(图 5c)在 1739.74 cm^{-1} 处出现了一个特征峰,即酯基峰,而 1860 cm^{-1} 处的酐基峰(见图 5b)消失.表明脱模过程中,孔内酐基与脱模溶剂乙醇作用,生成了乙酯基.

由于酯基反应活性较弱,难以与其他基团进一步反应,故乙醇用作脱模溶剂只能用于制备孔材料或孔道内表面带有酯基的孔材料.

2.4.3 水与羧基 图 5(d)为用水脱模后 PS 孔材料的红外谱图.作为比较,将脱模前 PS/模板复合物的红外谱图列于图 5(e).

与 PS/模板复合物的红外谱图(图 5e)比较,从图 5(d)中可明显看出,脱模后的谱图中 1780 cm^{-1} 和 1860 cm^{-1} 处的酸酐特征吸收峰消失,而在 1714 cm^{-1} 处出现了羧基的特征吸收峰.此结果表明,在选用水作为脱模溶剂进行脱模后,脱模前与 St 共聚的酸酐基团被水解为羧基.反应式如下:



羧基具有弱酸性.带有羧基的多孔材料可用作离子交换树脂^[19],在水处理、药物提取及纯化方面有着广泛的应用.

综上所述,采用丙酮、乙醇和水作脱模溶剂均能制备 PS 表面大孔材料,对应的孔内基团分别为酐基、酯基和羧基.三者的脱模速率为丙酮 > 乙醇 > 水.以丙酮为脱模溶剂能在孔道内一步引入活性较高的酐基,而且脱模时间很短,但需增加合成配方中交联剂的含量.以水为脱模溶剂制备 PS 表面大孔材料的综合效果最佳,不仅减低了制作孔材料的成本,保持了材料的原有性能,而且还在孔内引入了酸性基团,但需较长的时间脱除模板.

REFERENCES

1 Davis M E. Nature,2002,417 313 ~ 821

2 Seshadri R,Meldrum F C. Adv Mater,2000,12(15) 1149 ~ 1151

3 Fu B,Liu J,Li H,Li L,Lee S C F,Wang X R. J Chromatography A,2005,(1089) 18 ~ 24

4 Chemin A,Deleuze H,Maillard B. Eur Polym J,1998,34(10) 1395 ~ 1404

5 Braun P V,Wiltzius P. Current Opinion in Colloid & Interface Science,2002,7 116 ~ 123

6 Wang Y,Caruso F. Adv Funct Mater,2004,14(10) 1012 ~ 1018

7 Li Yanfeng(李彦锋),Zhang Shujiang(张树江),Li Yaozeng(李耀增),Ma Yingxia(马应霞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(2) : 153 ~ 156

8 Xu Ruren(徐如人),Pang Wenqin(庞文琴). Chemistry-Zeolites and Porous Materials(分子筛与多孔材料化学). Beijing(北京) Science Press(科学出版社),2004. 10

9 Kuai S,Badilescu S,Bader G. Adv Mater. 2003,15(1) 73 ~ 75

10 Zhao B H,Li C X,Lu Y,Wang X D,Liu Z L,Zhang J. Polymer,2005,46 9508 ~ 9513

11 Yan W,Li H,Shen X. Eur Polym J,2005,41 992 ~ 995

12 Wang H,Zheng S Y,Li X D,Kim D P. Microporous and Mesoporous Materials,2005,80 357 ~ 362

13 Xing C M,Yang W T. Macromol Rapid Commun,2004,25 1568 ~ 1574

14 Deng Jianyuan(邓建元),Fan Jinwei(范瑾巍),Wei Changqing(魏长庆),Yang Wantai(杨万泰). Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition)(北京化工大学学报(自然科学版)),2005,32(5) 114 ~ 116

15 Fan J W,Deng J Y,Xing C M,Yang W T. J Polym Sci Part A Polym Chem,2006,44 653 ~ 658

16 Deng J P,Yang W T. Eur Polym,2005,41(11) 2685 ~ 2692

17 Park S H,Xia Y. Chem Mater,1998,10 1745 ~ 1747

18 Gu Qingchao(顾庆超),Lou Shucong(楼书聪),Dai Qingping(戴庆平),Huang Bingrong(黄炳荣),Li Qiaojun(李乔钧),Huang Jian(黄建). Chemical Table(化学用表). Nanjing(南京) Jiangsu Education Press(江苏教育出版社),1979. 526 ~ 527

19 He Binglin(何炳林),Shi Zuoping(史作清). Acta Polym Bulletin(高分子通报),2005,(4) 13 ~ 19

EFFECT OF SOLVENTS ON PREPARING
SURFACE-MACROPOROUS POLYSTYRENE

DENG Jianyuan, TIAN Xiaoman, FAN Jinwei, YANG Wantai

(College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Surface-macroporous polystyrene with sub-micrometer (250 ~ 400 nm) pores and a surface thickness of 10 μm has been synthesized using a maleic anhydride-*alt*-vinyl acetate copolymer microspheres as template, followed by removal of the template with water, ethanol or acetone. The surface features of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The SEM micrographs indicate that macroporous PS can be prepared in each case, with use of water as the template's solvent having the smallest adverse effect on the polymer. The functional groups present on the surface of pores after the template was dissolved are different in each case and have been identified by FTIR, dissolution of template in water gives rise to carboxyl groups, dissolution of template in ethanol gives rise to ester groups whilst dissolution of template in acetone gives acid anhydride groups. The rate of template dissolving is fastest in acetone and slowest in water.

Key words Macroporous polymer, Polystyrene (PS), Solvents, Pore-surface groups