反相微乳液模板法合成介孔聚苯乙烯

路霞 唐静 范玉冰 胡军* 刘洪来

(华东理工大学化学系, 结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 提出并实施了反相微乳液为模板合成介孔聚合物的新方法. 通过考察氯仿/CTAB/水三元系反相微乳液的稳定性, 以及均相微乳液粒径变化规律, 得到了三元反相微乳液体系的稳定区域. 以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂, 利用此反相微乳液为模板合成得到介孔聚苯乙烯材料. 产物的 XRD 图谱中有两个明显的衍射峰, 对应的晶面间距 d 分别为 2.6 和 1.3 nm, $1/d$ 值之比等于 1:2, 为层状结构. N_2 气吸附/脱附曲线表明大部分孔径为 1.7 nm, 与动态光散射测得的微乳液液滴的尺寸相一致.

关键词: 介孔材料; 聚苯乙烯; 反相微乳液; 模板; 层状结构

中图分类号: O648; O614

Synthesis of Mesoporous Polystyrene Using Reversed Microemulsion Template Method

LU Xia TANG Jing FAN Yu-Bing HU Jun* LIU Hong-Lai

(Laboratory for Advanced Materials, Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

Abstract: Using a reversed microemulsion as template, we developed a new and convenient synthesis method for mesoporous polymer materials. Based on a study of the stability and sizes of microemulsions at different mass ratios of $\text{CHCl}_3/\text{CTAB}/\text{H}_2\text{O}$, a stable reversed microemulsion region was discovered. The stable reversed microemulsion was used as a reaction system for the preparation of mesoporous polystyrene. The initiator $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was dissolved in the reversed microemulsion's water core and polymerization of styrene was initiated at the oil-water interface of the microemulsion. With one intense and another weak diffraction peak, the synthesized polystyrene gave a typical XRD pattern for a lamellar mesostructure. The corresponding lamellar spacing of the (100) and (200) planes were 2.6 and 1.3 nm, respectively. The N_2 adsorption/desorption isothermal suggested that the average pore size of the mesoporous polystyrene was mostly 1.7 nm which coincided with the size of water drops in the reversed microemulsion.

Key Words: Mesoporous material; Polystyrene; Reversed microemulsion; Template; Lamellar structure

1992 年, Kresge 等^[1]成功地合成出包括六方相 MCM-41、立方相 MCM-48 和层状相 MCM-50 等具有规则孔道的介孔硅基分子筛, 此后介孔材料已成为国内外学者研究的一个热点^[2,3]. 介孔材料具有孔道规则有序、密度小、孔隙率高、比表面积大等优点^[4], 因其显著的表面效应在选择性吸附、形态选择

性催化、分离等领域具有广阔的应用前景^[5,6]. 迄今合成的介孔材料主要为无机材料, 高分子有序介孔材料的合成尚处于探索阶段. 由于高分子链的柔性和流动性, 大部分合成体系为非水体系等特征, 合成具有规则外观结构的高分子材料是一个巨大的挑战, 无论是合成方法还是材料类型都十分有限.

Received: July 29, 2008; Revised: October 10, 2008; Published on Web: November 11, 2008.

*Corresponding author. Email: junhu@ecust.edu.cn; Tel: +8621-64252921.

国家自然科学基金(20776045, 20736002), 长江学者创新团队(IRT0721), 111 引智计划(B08021)和上海市自然科学基金(07ZR14029)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

丰富多彩的高分子材料已成为这个世界不可缺少的部分,具有纳米或微米孔道的高分子材料兼具高分子材料本体的特性,又具有超高的表面效应,将在生物反应器、导电材料、传感器以及催化领域成为一类有着广阔应用前景的新型材料^[7-10].

在无机介孔材料合成中,软模板技术是重要手段之一,通常是以表面活性剂为模板剂,在水溶液中与无机前驱体通过界面反应,形成无机离子聚集体包覆于模板剂的有序组装体,通过焙烧或萃取方式除去模板剂后,留下无机骨架,从而获得无机介孔材料.通过改变表面活性剂的种类和用量,可以形成不同形状和尺寸的胶束模板,从而实现对孔结构的调控^[11,12].而高分子多孔材料通常采用相分离法^[13]和硬模板法^[14]合成得到.所谓相分离法,即通过有机-有机组装中产生的微相分离,形成具有特定结构的高分子材料,通过浸蚀法或溶解嵌段共聚物(A-B)中的某一嵌段组分得到一定形貌的孔道结构.Chang等^[15]研究了酚醛树脂、聚环氧乙烷(PEO)和聚 ε -己酸内脂(PCL)三元共混物的相行为和组分之间氢键作用的关系.他们发现,虽然由这三个高分子组成的三对二元共混物均是完全互溶的,但由于三个组分之间氢键作用的差异,导致该三元共混物的相图中存在一个闭环区域,组成处于该区域的共混物是不混溶的,可以形成不同的介观分相结构.此项研究为后续的高分子介孔材料的研究提供了一定的理论指导.Hillmyer等^[16]制成了一种规则的环氧树脂和两性嵌段共聚物的纳米混合物,但由于两性嵌段共聚物的除去存在困难,所以没有得到多孔的高分子材料.Gin等^[17]合成出了一种有着规则孔道结构的介孔有机材料,但孔结构对热和溶剂的稳定性较差.

近年来,合成无机介孔材料所采用的软模板技术也逐步成功应用于高分子介孔材料的合成,Zhao等^[18]采用三嵌段共聚物表面活性剂 P123 或 F127 为模板,以溶剂挥发诱导自组装方式合成了具有高度有序的六方相、立方相结构的介孔酚醛树脂,并通过高温焙烧,形成了介孔碳材料.Jang等^[19]选用聚醚表面活性剂为模板剂,采用反胶束法合成了介孔聚丙烯腈,但该材料的孔道有序性较差.Nishiyama等^[20]以间苯二酚/甲醛溶液(RF)和三乙氧基正己烷(EOA)为前驱体,F127为模板剂,在酸性条件下,400℃时F127分解,出现孔道结构,进一步在800℃下直接碳化合成出了规整的六方结构介孔碳材料 COU-1.

本文在软模板合成技术的基础上,提出了以有机溶剂/表面活性剂/水三元系形成的反相微乳液为反应介质,合成介孔高分子材料的新方法.采用氯仿(CH_2Cl_2),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和水三元反相微乳液为反应介质、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂、苯乙烯为聚合物单体,二乙烯基苯为交联剂成功地合成了层状介孔聚苯乙烯,并对反相微乳液法合成介孔聚合物的机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 反相微乳液的研究

将CTAB(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司)、 CHCl_3 (分析纯,上海化学试剂有限公司)和去离子水(二次重蒸)配制成一系列不同质量比的溶液, $m(\text{CHCl}_3)/m(\text{CTAB})/m(\text{H}_2\text{O})=7.5:1.5:m_1$ ($m_1=0-4$),超声振荡 10 min,混合均匀,然后分别在 40℃恒温 58 h,考察水对反相微乳液稳定性的影响.同样配制质量比 $m(\text{CHCl}_3)/m(\text{CTAB})/m(\text{H}_2\text{O})=7.5:m_2:0.3$ ($m_2=0-3$),考察CTAB对反相微乳液稳定性的影响.为更系统地考察三元反相微乳液的稳定性,固定 CHCl_3 的量,在油包水反相微乳液范围内随机加入水和表面活性剂,配制成系列不同质量比的溶液.

1.2 粒径测定

采用英国马尔文公司 Nano-ZS 型动态光散射仪在 40℃下测定溶液中反相微乳液的粒径,激光源 He-Ne, 4.0 mV, 633 nm, 动态光散射-非侵入式背散射技术.

1.3 介孔聚苯乙烯的合成

将过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司)溶于水中,并与适量比例的CTAB和 CHCl_3 混溶,超声混合 10 min,然后在 40℃下恒温搅拌 2 h.将苯乙烯和二乙烯基苯加入反应体系中,继续搅拌 2 min 后停止搅拌,静置.反应进行若干时间后,得到白色聚苯乙烯样品.将上述聚苯乙烯样品 1 g,加入乙醇 100 mL,盐酸 18 mL,70℃回流 8 h,提取模板剂.然后抽滤,常温真空干燥 24 h.

1.4 介孔苯乙烯的表征

XRD 测试在日本理学 D/Max2550 VB/PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行,管电压 40 kV,管电流 200 mA,铜靶,小角扫描区间为 $1^\circ-10^\circ$;吸附/脱附等温线在 Micrometrics ASAP 2020 型物理吸附仪上测量,吸附质为 N_2 ,温度为 -196°C ,样品的孔径分布由BJH法处理得到.

2 结果与讨论

2.1 $\text{CHCl}_3/\text{CTAB}/\text{H}_2\text{O}$ 反相微乳液

$\text{CHCl}_3/\text{CTAB}/\text{H}_2\text{O}$ 三元系统在适当的配比下可形成均一稳定的微乳液. 本文采用的高分子单体能溶于 CHCl_3 , 为了合成有序的具有介观结构的聚合物材料, 必须选择 CHCl_3 为连续相的油包水型反向微乳液系统, 即 CTAB 反胶束中包裹了微量的水. 40°C 下, 氯仿、水和表面活性剂的三元局部相图如图 1 所示. 图中坐标单位均为质量分数, 曲线所围内部为均相区. l_1 线为保持氯仿和水的质量比不变, 考察表面活性剂量的变化对系统稳定性的影响. 当 CTAB 的含量比较少时, 形成的反胶束还不足以容纳所有的水, 因此游离在胶束外的水和氯仿形成互不相溶的两相. 随着 CTAB 量增加, 形成的反胶束量增多, 当足以包裹全部水时, 反相微乳液系统为均相. 保持氯仿和 CTAB 质量比不变, 考察水量变化的影响, 如 l_2 线, 随水含量的上升, 系统由均相变为非均相. 合成聚合物介孔材料所需的反相微乳液反应体系处在均相区域内.

反相微乳液的物理性质主要取决于其含水量 W_0 , $W_0 = C_{(\text{H}_2\text{O})}/C_{(\text{surfactant})}$, 其中 C 为摩尔浓度. W_0 决定了反相微乳液滴的大小和每个液滴中所含表面活性剂的数目. 图 2 是反相微乳液粒径随含水量 W_0 的变化情况.

当 W_0 较小时, 少量的水被包裹在反相微乳液的内核中, 微乳液粒径基本不变, 为 1.7 nm 左右. W_0 大于 7.0, 反相微乳液液滴随水含量的增加, 粒径有显著的增加. 可以预计, 随着 W_0 继续增加, 反相微乳液系统将失去稳定性.

2.2 介孔聚苯乙烯的表征

图 1 40°C 时, $\text{CHCl}_3/\text{CTAB}/\text{H}_2\text{O}$ 系统三元相图
Fig.1 Ternary phase diagram of the $\text{CHCl}_3/\text{CTAB}/\text{H}_2\text{O}$ system at 40°C

■ represents the homogeneous phase, and ▲ represents the heterogeneous phase.

图 2 反相微乳液粒径(d)随含水量 W_0 的变化
Fig.2 Size (d) changes of reversed microemulsion with W_0
 $W_0 = C_{(\text{H}_2\text{O})}/C_{(\text{surfactant})}$

选取上述 $W_0 < 7.0$ 的稳定微乳液体系, 通过微乳液诱导、自由基聚合得到了白色粉末状聚苯乙烯. 其 XRD 图谱如图 3 所示, 在衍射角 $2\theta = 3.3^\circ$ 时出现明显的衍射峰 1, 表明其具有一定的介观结构. 同时在 $2\theta = 6.7^\circ$ 处还有一弱衍射峰 2, 根据布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ ($n=1$) (式中 d 为晶面间距离, θ 为衍射角, n 为衍射级数, λ 为 X 射线波长), 衍射峰对应的晶面间距离 d 分别为 2.6 和 1.3 nm, 相应衍射晶面分别为 (100)、(200), $1/d$ 值的比为 1:2, 为典型的层状相^[21]. 由此可以判定合成产物聚苯乙烯具有层状介观结构. 此外, 衍射峰 1 前的微小峰为 CTAB 特征峰, 表明还有微量 CTAB 没有除尽.

层状结构的聚苯乙烯对 N_2 气的吸附/脱附曲线如图 4(a) 所示, 为典型的 II 型吸附/脱附线, 吸附量在较低相对压力 (p/p_0) 时迅速增加, 在中间相对压力时, 吸附量继续升高, 但变化不明显, 几乎平行于相对压力坐标轴, 表明孔径较小, 在相对压力趋

图 3 聚苯乙烯的 XRD 图
Fig.3 XRD pattern of PS mesoporous material

图4 聚苯乙烯的(a) N_2 气吸附/脱附曲线和(b)采用BJH模型处理脱附曲线得到的孔径分布曲线

Fig.4 (a) Adsorption and desorption isotherm of N_2 on PS mesoporous material, (b) the pore size distribution curve by the BJH analysis of desorption branch isotherm

近于1时, 吸附量增加, 没有出现吸附极限, 可能是材料外表面吸附所致. 氮气的总体吸附量较小, 表明材料的比表面积较小. 这可能有两种原因引起, 其一, 由于聚合物链具有一定的柔性, 模板剂提取后致使聚合物层状结构坍塌; 其二, 由于聚合物链具有一定的流动性, 模板剂提取过程中溶剂的热回流致使部分孔道口被游离的聚合物链堵塞. 部分结构的坍塌和孔道堵塞致使 N_2 气吸附分析中, 气体无法进入内孔道, 氮气的总体吸附量较小. 通过BJH模型对脱附曲线进行计算, 得到的孔径分布如图4(b), 平均孔径为7 nm, 其中大部分孔径为1.7 nm, 与上述微乳液液滴的尺寸相匹配. 进一步证明聚苯

乙烯的层状结构是由反向微乳液模板诱导形成的.

2.3 反相微乳液模板法合成介孔聚苯乙烯的机理

实验结果表明利用反相微乳液合成介孔聚合物的设计方法具有可行性, 为使反相微乳液法成为简单而通用的合成介孔聚合物的新方法, 探讨其合成机理是极为必要的. 图5给出了采用 $CHCl_3$ /CTAB/ H_2O 反相微乳液系统合成介孔聚苯乙烯的机理. 包含四个步骤: 微乳液形成→界面引发→聚合→除模板.

如图5(a)所示, 在一定配比下 $CHCl_3$ /CTAB/ H_2O 三元系统形成反相微乳液滴, CTAB头基聚集在水相, 尾链伸展于 $CHCl_3$ 油相中. 水溶性引发剂过硫酸

图5 由反向微乳液合成介孔聚苯乙烯的机理图

Fig.5 Schematic procedure of synthesis of mesoporous PS by the reversed microemulsion template

铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 被 CTAB 包裹在水滴内核, 相互碰撞发生反应形成自由基. 聚合物单体苯乙烯和二乙烯基苯溶解在 CHCl_3 油相中, 在反相微乳液 CTAB-油相界面的苯乙烯和二乙烯基苯单体捕获到 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分解产生的自由基, 从而引发自由基聚合反应, 如图 5(b)所示. 自由基既可能沿着微乳液表面传递, 在界面生成聚合物; 也可能逐步向油相传递, 在油相生成连续的聚合物; 其中二乙烯基苯起交联剂作用, 使油相中的聚合物形成网状结构, 从而保留并固定微乳液模板剂的结构, 如图 5(c)所示. 聚合反应结束后, 通过乙醇破乳, 并除去表面活性剂模板, 即得到聚合物母体中含有规则孔道的介孔聚合物材料, 如图 5(d).

介孔聚合物材料的介孔结构决定于模板剂的结构, 但单体在聚合过程中有可能通过挤压、聚集等相互作用方式, 改变软模板的结构形貌, 最终获得的聚合物介孔结构与初始的模板结构不一定完全相同. 聚合过程对介孔结构的影响有待进一步研究.

3 结 论

在合适的比例下 $\text{CHCl}_3/\text{CTAB}/\text{H}_2\text{O}$ 三元系可以形成均一的反相微乳液. 在含水量 $W_0 < 7.0$ 时, 此反相微乳液稳定, 液滴粒径为 1.7 nm 左右基本不变. 继续增加 W_0 , 反相微乳液系统失去稳定性. 以稳定的均一反相微乳液为模板, 水溶性 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂, 通过界面引发、体相聚合形成了聚苯乙烯材料, 产物 XRD 图有两个明显的衍射峰, 其 $1/d$ 值比为 1:2, 表明具有层状结构, 其(100)面层间距离为 2.6 nm. N_2 气吸附/脱附曲线表明大部分孔道直径为 1.7 nm. 以反相微乳液为模板合成介孔聚合物的机理包含四个步骤: 微乳液形成→界面引发→聚合→除模板, 该机理为简便合成介孔聚合物提供了新思路.

References

- 1 Kreage, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, **359**: 710
- 2 Impens, N. R. E. N.; van der Voort, P.; Vansant, E. F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, **28**: 217
- 3 Zhang, Z. R.; Suo, J. S.; Zhang, X. M.; Li, S. B. *Progress in Chemistry*, **1999**, **11**(1): 11 [张兆荣, 索继栓, 张小明, 李树本. 化学进展, **1999**, **11**(1): 11]
- 4 Li, Y.; Kim, S. J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 12309
- 5 Ryoo, R.; Joo, S. H.; Yun, S. J. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 7743
- 6 Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Wang, J. H. *Science*, **1997**, **278**: 2373
- 7 Green, P. F.; Limary, R. *Adv. Colloid Interface*, **2001**, **94**: 53
- 8 Peters, E.; Svec, C. F.; J. Frechet, M. J. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**: 1169
- 9 Hedrick, J. L.; Miller, R. D.; Hawker, C. J.; Carter, K. R.; Volksen, W.; Yoon, D. Y.; Trollsas, M. *Adv. Mater.*, **1998**, **10**: 1049
- 10 de Boer, B.; Stalmach, U.; Nijland, H.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**: 1581
- 11 Fajula, F.; Galarneau, A.; Renzo, F. D. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, **82**: 227
- 12 Hu, J.; Zhou, L. H.; Li, H. N.; Li, W. X.; Liu, H. L.; Hu, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(11): 1217 [胡 军, 周丽绘, 李鸿宁, 李万鑫, 刘洪来, 胡 英. 物理化学学报, **2005**, **21**(11): 1217]
- 13 Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science*, **1999**, **283**: 372
- 14 Johnson, S. A.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E. *Science*, **1999**, **283**: 963
- 15 Kuo, S. W.; Lin, C. L.; Chang, F. C. *Macromolecules*, **2002**, **35**: 278
- 16 Lipic, P. M.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**: 8963
- 17 Miller, S. A.; Kim, E.; Gray, D. H.; Gin, D. L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**(20): 3021
- 18 Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F. Q.; Shi, Y. F.; Yang, H. F.; Li, Z.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**: 7053
- 19 Jang, J.; Bae, J. *Chem. Commun.*, **2005**, (9): 1200
- 20 Tanaka, S.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K. *Chem. Commun.*, **2005**, (16): 2125
- 21 Ma, L. D. *Modern X-ray powder diffraction*. Beijing: Chemical Industrial Press, 2004: 16–90 [马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射. 北京: 化学工业出版社, 2004: 16–90]