

• 研究论文 •

磺化聚苯乙烯有序孔水凝胶的制备及其模板效应

容建华^{*a} 胡永红^a 马劲^b 杨振忠^b

(^a暨南大学生命科学技术学院化学系 广州 510632)

(^b中国科学院化学研究所 分子科学中心 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

摘要 有序大孔聚苯乙烯材料通过胶体晶模板技术合成, 再经过磺化处理制备得到有序大孔水凝胶体系. 研究了其化学组成和形态. 以溶胶/凝胶制备有序无机材料如二氧化钛对凝胶进行复型, 证明了有序大孔凝胶的形态特征, 同时显示了有序大孔水凝胶作为新型模板制备形态可控的介观尺度有序无机材料的潜力.

关键词 磺化聚苯乙烯; 有序孔材料; 水凝胶; 模板合成; 化学改性

Synthesis of Ordered Macroporous Hydrogels by Chemical Modification

RONG, Jian-Hua^{*a} HU, Yong-Hong^a MA, Jin^b YANG, Zhen-Zhong^b

(^a Chemistry Department, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632)

(^b State Key Laboratory of Polymer Physics & Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Novel ordered macroporous polymeric gels were derived by chemical modification of the corresponding rigid ones, which were template-synthesized by using silica colloidal crystals. In this study, sulfonated polystyrene ordered macroporous materials were derived from the corresponding rigid polystyrene ones by sulfonation with concentrated sulfuric acid at high temperature. It is key that the sulfuric acid and sulfone groups synchronously introduced are responsible for the hydrogel properties. The ordered morphologies of the samples were confirmed by scanning electron microscopy observation and the replication with titania. Meanwhile, it is demonstrated that the ordered hydrogels can be used as novel templates to prepare mesostructured inorganic materials with tunable morphologies.

Keywords sulfonated polystyrene; ordered macroporous material; hydrogel; template synthesis; chemical modification

有序孔材料由于其在催化载体、化学敏感器件以及光子晶体等方面的重要应用价值而成为材料领域的研究热点^[1~3]. 模板合成技术是一种制备有序孔材料简单而有效的方法. 常见的模板包括表面活性剂^[4,5]和嵌段共聚物^[6,7]的组装超分子结构、乳液液滴^[8]、硬胶体晶^[9]等. 其中, 利用胶体晶为模板可以得到孔径在几十纳米到微米量级的有序大孔材料, 该模板合成技术具有简

单、可控性好、适用范围广等优点, 已经通过此技术制备了金属^[10]、无机非金属^[11]、碳^[12]、聚合物^[13]等具有不同组成的有序孔材料. 但这些材料都属于硬质材料, 其骨架缺乏可渗透性和对外场的响应特性, 限制了材料的应用. 最近, 将功能单体在胶体晶模板中聚合得到有序大孔敏感水凝胶^[14,15].

与此不同, 我们提出通过对硬质有序材料进行化学

* E-mail: trong@inu.edu.cn; Fax: 020-85221697; Tel: 020-85221813.

Received July 1, 2004; revised and accepted October 13, 2004.

国家自然科学基金(Nos. 90206025, 20128004)资助项目.

改性的技术得到有序凝胶. 聚丙烯腈有序大孔材料在碱存在下进行水解引入羧基和酰胺基, 得到了有序孔凝胶材料^[16]. 对单分散聚苯乙烯微球排列形成的有序胶体晶材料进行磺化处理同时引入磺酸基和砷基, 得到磺化聚苯乙烯胶体晶凝胶^[17]. 同样思路, 可通过对有序大孔聚苯乙烯进行磺化处理, 得到有序大孔凝胶. 本文将重点介绍这方面的研究结果.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯, 分析纯, 上海试剂厂, 使用前减压蒸馏. 偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 上海试剂厂. 浓硫酸, 98%, 分析纯, 北京顺义县李遂化工厂. 钛酸四丁酯(TBT), 分析纯, 北京亚太精细化工公司. 无水乙醇(EtOH), 分析纯, 北京化工厂.

1.2 有序水凝胶的制备

首先以二氧化硅胶体晶为模板得到有序大孔聚苯乙烯材料, 然后通过化学改性的方法对此有序孔材料进行处理得到有序大孔水凝胶.

1.2.1 有序孔聚苯乙烯的制备^[18,19]

二氧化硅胶体晶模板为本实验室自制, 制备方法参考文献^[19,20].

将模板在单体(苯乙烯/二乙烯基苯)及 1.0 wt% 偶氮二异丁腈中浸泡 1 h, 充氮气 20 min 以除氧气, 然后在 60 °C 下加热 12 h 使苯乙烯充分聚合. 将模板外聚合的本体聚合物剥离, 得到二氧化硅/聚苯乙烯复合物. 最后用 40% 的氢氟酸将复合物中二氧化硅模板除去, 水洗及室温干燥得到有序孔聚苯乙烯.

1.2.2 有序孔聚合物水凝胶

将不同交联度的有序孔聚苯乙烯在浓硫酸中浸泡 24 h, 然后在缓慢搅拌下升温至 80 °C 反应 2 h, 最后洗至其中水呈中性得到磺化聚苯乙烯(SPS)有序孔水凝胶. 通过冷冻干燥或室温干燥过程得到干凝胶.

1.3 有序聚合物凝胶的二氧化钛复型

将有序凝胶中的水反复用无水乙醇完全置换出来之后, 分别浸泡在纯 TBT 或 TBT/EtOH(体积比 1:1)溶液中, 静置 5 h 以保证模板内外溶液交换达平衡状态. 然后将含前体溶液的有序凝胶取出, 吸干表面的溶液, 再浸入 EtOH/H₂O(体积比 1:1)溶液中, 静置 5 h 使水解缩合反应完全. 将得到的有序凝胶/TiO₂ 复合物在 60 °C 下干燥, 最后在管式炉中于 450 °C 下煅烧除去模板, 同时使 TiO₂ 结晶.

1.4 表征

有序凝胶采用冷冻干燥法制样, 其它样品直接或劈断后在真空下喷金, 然后分别用 HITACHI(S-530)型扫描电子显微镜观察形貌. 将二氧化钛材料研成粉末, 用 Rigaku D/max-2500 型广角 X 射线衍射仪(WAXS)测定其晶型.

2 结果与讨论

2.1 有序材料形态

图 1 给出了二氧化硅模板及相应的有序孔聚苯乙烯的扫描电镜图. 由图 1a 可见单分散的二氧化硅小球堆积形成有序排列, 小球之间有明显的成颈现象, 整个模板中球与球之间相互连接, 这一方面使得模板具有较高的强度, 另一方面保证后序步骤中模板被氢氟酸彻底溶解去除, 并在得到的有序大孔聚苯乙烯中形成相互连通的孔结构. 图 1b 是相应的有序大孔聚苯乙烯, 单分散的孔有序排列, 孔与孔之间通过窗口通道相互连通. 与模板中小球尺寸相比, 孔有收缩现象. 有序大孔聚苯乙烯的形态不受交联剂 DVB 用量变化而变化. 产生孔径收缩现象的原因在于单体在模板的空隙中聚合时, 狭小的空间使得形成的聚合物链的运动受到限制而只能采取较高能级的构象排列, 从而造成内应力聚集. 当除掉模板, 应力随之释放, 大分子链弹性回复而造成孔径收缩. 并且模板中空隙越小, 受限效应将会越明显. 当采用本文中粒径为 289 nm 的二氧化硅模板时, 孔径收缩率为 36.0%^[21].

将交联剂 DVB 用量为 0, 1.04, 3.75, 5.35 wt% 时得到的有序大孔聚苯乙烯材料分别以浓硫酸处理(见实验部分)得到的水凝胶分别命名为 SPS-I, SPS-II, SPS-III, SPS-IV. 前期研究结果表明, 聚苯乙烯在经浓硫酸高温处理时同时引入磺酸基和砷基, 使亲水分子链之间发生交联使之具有水凝胶特性^[17]. 在本实验中, 水凝胶 SPS-I, 浸入水中时溶胀但不溶解, 说明其中具有交联基团. 但由于交联度小, SPS-I 溶胀程度非常大, 在水中几乎呈现完全透明状态, 用普通的光学相机无法分辨, 但在强光下用肉眼仔细观察仍能观察到鲜艳颜色的块状. 当在大孔聚苯乙烯材料中引入交联剂 DVB 时, 随着水凝胶的溶胀程度和吸水量逐渐减小, 其透明性逐渐降低. 图 2 给出了 SPS-II, III, IV 水凝胶的光学照片. 随 DVB 交联剂含量增大, 样品透明度依次降低, 但都能观察到颜色, 这是由于样品有序孔周期尺寸与可见光波长相当, 引起可见光 Bragg 衍射. 同时也证明样品结构的有序性.

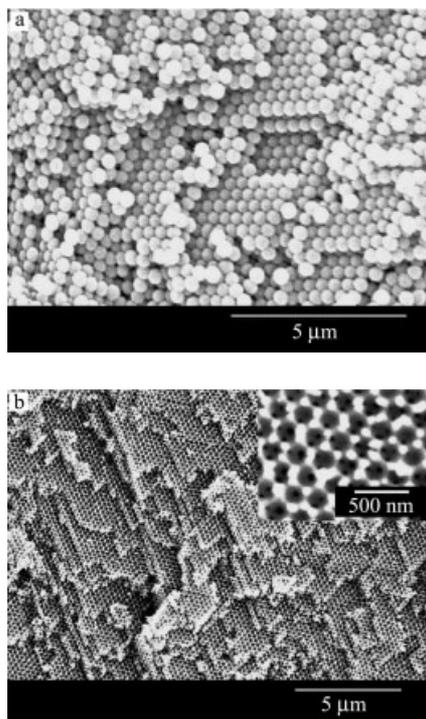


图1 样品的扫描电镜图

(a) 二氧化硅模板; (b) 以 a 为模板制备的有序孔聚苯乙烯

Figure 1 SEM images of (a) a silica template with sphere size of 289 nm, and (b) the template synthesized ordered macroporous polystyrene without DVB

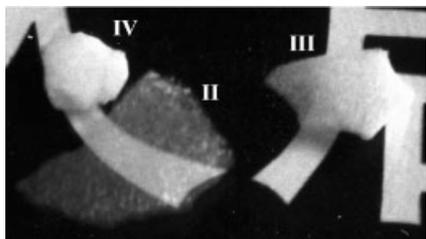


图2 有序孔水凝胶 SPS-II, III, IV 水凝胶的光学照片

Figure 2 Optical pictures of the ordered macroporous hydrogels: SPS-II, III, IV

为了观察水凝胶在水中的原始结构, 我们采用冷冻干燥法制得 SEM 样品. 图 3a 是冷冻干燥 SPS-IV 样品的 SEM 图. 可见 SPS-IV 水凝胶具有有序大孔结构, 单分散孔的排列方式与有序孔聚苯乙烯完全相同, 大孔呈张开状态, 孔与孔之间通过窗口通道相互连通. 而将样品室温干燥后(见图 3b), 大孔塌陷变形, 证明孔凝胶骨架软物质特性. 此干凝胶再次浸入水中后可以重新溶胀, 并显示出鲜艳彩色, 表明再次得到有序大孔水凝胶. 因此, 可以推断大孔的开/关状态是可逆的.

2.2 凝胶形态的二氧化钛复型

前期研究结果表明 TBT 的溶胶/凝胶过程生成二氧化

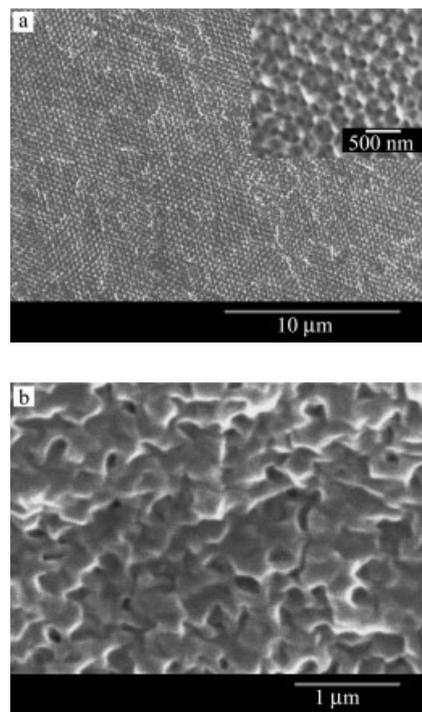


图3 由不同干燥法得到的 SPS-IV 干凝胶的 SEM 图

(a) 冷冻干燥法; (b) 室温干燥法

Figure 3 Scanning electron micrographs of the xerogel SPS-IV (a) after being cryo-dried; (b) after being ambient dried

化钛优先在含有磺酸基区域中进行^[15], 因此可以采用同样思路在本研究中的凝胶中进行. 二氧化钛优先在磺化聚苯乙烯骨架凝胶中生成, 高温除去高分子得到硬质的二氧化钛有序材料, 便于实验观察其形态. 因为二氧化钛形态是磺化聚苯乙烯凝胶的复型物, 所以观察二氧化钛形态可以更直接研究软质有序大孔凝胶的形态. 以 SPS-IV 有序孔凝胶为例, 当采用纯 TBT 为前体进行溶胶/凝胶制备二氧化钛时, 所得到的二氧化钛材料结构呈梯度分布. 图 4 为样品经 450 °C 煅烧后断面的不同部位的 SEM 图. 在样品边缘处(图 4a), 单分散小球组成有序堆积结构, 同时小球空隙中也充满二氧化钛网状结构. 在样品的中心部位(图 4b)的结构却是与孔凝胶模板完全相同的有序大孔结构, 这表明二氧化钛仅在凝胶壁内形成. 在样品边缘与中心的过渡部位(图 4c), 则呈现单分散小球组成的有序堆积结构向有序大孔结构过渡形态. 对于靠近边缘和中心处, 其放大结构分别如图 4d 和 4e 所示. d 处的结构类似于样品边缘处, 为单分散小球的有序排列结构; 当向 e 处过渡时, 逐渐出现孔隙, 形成与中心处类似的有序孔结构, 只是孔壁相对较厚.

以稀释的前体溶液(TBT/EtOH = 1 : 1, 体积比)代替纯的 TBT 以考察无机物前体浓度对产物结构的影响.

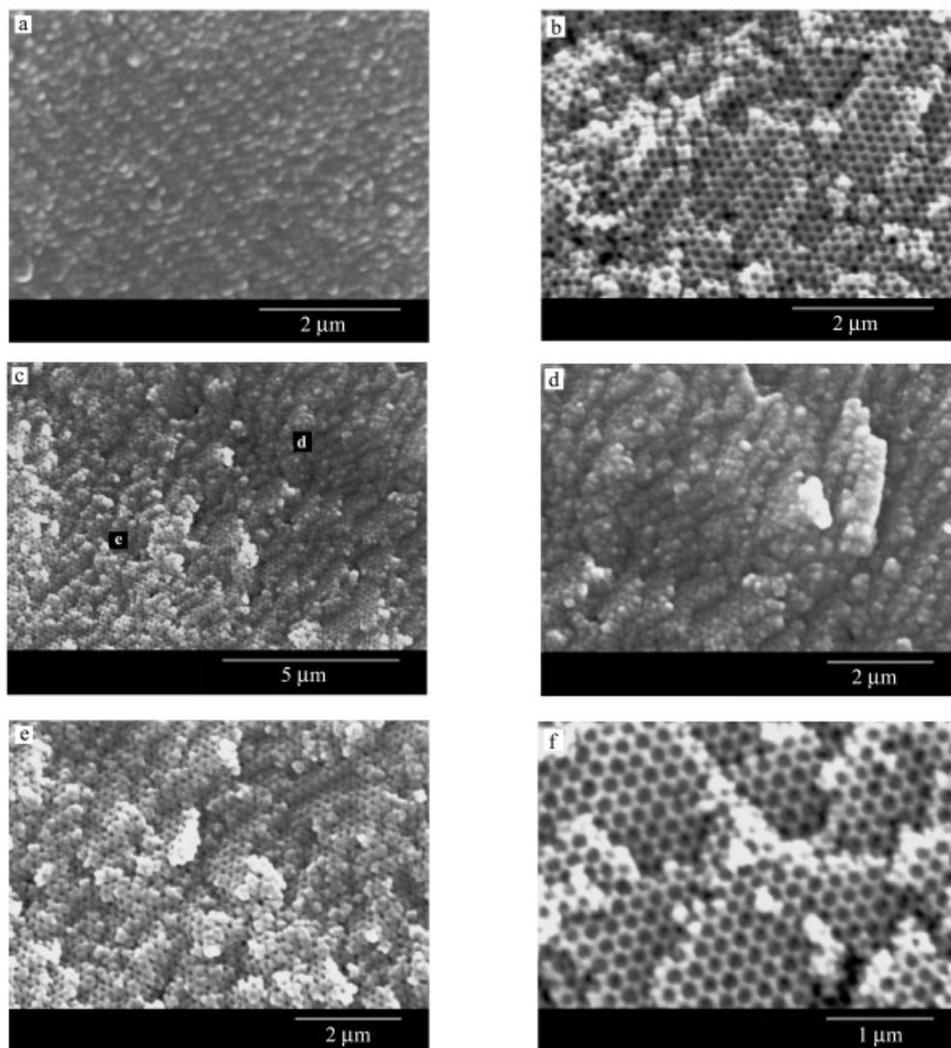


图 4 以 SPS-IV 为模板制备的二氧化钛扫描电镜图

(a~e) 以纯 TBT 为前驱体溶液, 其中(a) 样品边缘部位; (b) 样品中心部位; (c~e) 过渡部位; (f) 以 TBT/无水乙醇为前驱体溶液

Figure 4 Morphologies of the titania replicated from SPS-IV (a~e) by using pure TBT as a precursor

(a) exterior region; (b) interior region; (c~e) structurally gradient from interior to exterior region; (f) by using TBT/ethanol (1 : 1, V/V)

当降低前体浓度时, 得到的整个样品均呈现均匀的有序大孔结构, 即使在样品的边缘处(图 4f)仍为有序大孔结构. 上述样品均经 450 °C 烧结, 广角 X 射线衍射结果表明其为锐钛晶型. 上述有序的二氧化钛结构证明了水凝胶的有序结构, 同时也显示了有序水凝胶作为一种新型模板用于制备有序无机物材料的潜力.

上述特殊有序结构的形成与凝胶的骨架诱导无机物的优先生成和无机物的溶胶扩散有关^[15]. SPS 孔凝胶骨架上含有磺酸基团, 对 TBT 的水解缩合反应起着催化作用, 促使二氧化钛倾向于优先在凝胶骨架内生成, 因此产物容易形成与凝胶模板骨架相同的有序大孔结构. 而当无机物前驱体浓度过高时, 生成的二氧化钛溶胶在凝胶的骨架上饱和时, 多余的溶胶或前驱体会向外扩散, 同时在孔空间内通过缩合过程得到单分散微球和有序排列结构, 同时形成样品由内向外的梯度结构.

3 结论

本文通过对硬质有序大孔聚苯乙烯进行磺化处理得到了有序孔水凝胶, 其结构通过形态观察和无机物复型等手段得到了证实. 同时显示了此水凝胶作为新型模板在制备形态可控的有序无机物材料的潜力.

References

- 1 Wijnhoven, J. E. G. J.; Vos, W. L. *Science* **1998**, *281*, 802.
- 2 Gampbell, M.; Sharp, D. N.; Harrison, M. T. *Nature* **2000**, *404*, 53.
- 3 Goltner, C. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3155.
- 4 Cabreara, S.; Dolores Marcos, M.; Amoros, D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 379.
- 5 Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng,

- P.; Gie, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176
- 6 Ulrich, R.; Du Chesne, A.; Templin, M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 141.
- 7 Albrecht, T. T.; Steiner, R.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 787.
- 8 Subramanian, G.; Manoharan, V. N.; Thorne, J. D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1261.
- 9 Velev, O. D.; Jede, T. A.; Lobo, R. F.; Lenhoff, A. M. *Chem. Mater.* **1998**, *20*, 3597.
- 10 Miguez, H.; Meseguer, F.; Lopez, C. *Langmuir* **2000**, *16*, 4405.
- 11 Velev, O. D.; Jede, T. A.; Lobo, R. F.; Lenhoff, A. M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3597.
- 12 Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Iqbal, Z.; Cui, C.; Khayrullin, I.; Dantas, S. O.; Marti, J.; Rachenko, V. G. *Science* **1998**, *282*, 897.
- 13 Park, S. H.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1045.
- 14 Takeoka, Y.; Watanabe, M. *Langmuir* **2002**, *18*, 5977.
- 15 Rong, J.-H.; Yang, Z.-Z. *Chin. Sci. Bull.* **2002**, *47*, 1385 (in Chinese).
(容建华, 杨振忠, 科学通报, **2002**, *47*, 1385.)
- 16 Bu, H.-T.; Rong, J.-H.; Yang, Z.-Z. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 460.
- 17 Yang, Z.-Z.; Li, D.; Rong, J.-H. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 627.
- 18 Rong, J.-H.; Yang, Z.-Z. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 11.
- 19 Rong, J.-H.; Yang, Z.-Z.; Qi, K.; Jin, X.-G. *Chin. Sci. Bull.* **2000**, *45*, 1627 (in Chinese).
(容建华, 杨振忠, 齐凯, 金熹高, 科学通报, **2000**, *45*, 1627.)
- 20 Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. J. *Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- 21 Rong, J.-H. *Ph. D. Thesis*, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, **2002** (in Chinese).
(容建华, 博士论文, 中国科学院化学研究所, 北京, **2002**.)

(A0407015 CHENG, B.; LING, J.)