

新型聚合物 P(DVB-co-AA)//PDVB 多孔微球的制备

张 杰, 刘 霖, 代 昭

(天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘 要: 提出一种以改性的 SiO_2 微球作为致孔剂制备多孔微球的方法. 首先利用蒸馏沉淀聚合法合成单分散聚合物微球 P(DVB-co-AA), 用 Stöber 法制备 SiO_2 微球并对微球进行氨基化处理; 通过 2 种微球上的羧基和氨基的氢键作用, 使得 P(DVB-co-AA) 微球及 SiO_2 微球自组装得到树莓状核-冠复合高聚物微球 P(DVB-co-AA)/ SiO_2 ; 以所得核-冠复合高聚物微球为核, 再次蒸馏沉淀聚合在微球表面包覆一层 PDVB 聚合物, 得到三层聚合物杂化微球 P(DVB-co-AA)/ SiO_2 /PDVB; 最后经氢氟酸溶液刻蚀处理, SiO_2 微球被溶解, 其在区域形成孔洞, 得到多孔聚合物微球 P(DVB-co-AA)//PDVB. 实验结果表明, 此多孔微球的平均粒径为 $1.4 \mu\text{m}$, 平均孔径大小为 153 nm.

关键词: 多孔微球; SiO_2 ; 蒸馏沉淀聚合; 自组装; 刻蚀

中图分类号: TQ31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2013)02-0050-04

Preparation of P(DVB-co-AA)//PDVB new polymer porous microspheres ZHANG Jie, LIU Lin, DAI Zhao

(School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: A new preparation method of porous microspheres is presented with modified silica as the porogen. First, monodisperse microspheres P(DVB-co-AA) are synthesized by distillation precipitation polymerization and the SiO_2 microspheres are prepared with Stöber method followed with amination process. Then the two microspheres are self-assembled to obtain raspberry like P(DVB-co-AA)/ SiO_2 core-corona microspheres through hydrogen bonding interactions between the carboxyl group of P(DVB-co-AA) and amin group of SiO_2 microspheres. The surface of the core-corona microspheres are coated with a layer of PDVB assemblages after second distillation precipitation polymerization and hybrid microspheres P(DVB-co-AA)/ SiO_2 /PDVB are prepared. Finally, after etching treatment the hybrid microspheres in hydrofluoric acid solution, the SiO_2 microspheres dissolve with the region forming the holes, so that the porous polymer microspheres P(DVB-co-AA)//PDVB are obtained. The test results show that the average particle diameter of the porous microspheres is about $1.4 \mu\text{m}$ and the pore size is about 153 nm.

Key words: porous microspheres; silica; distillation precipitation polymerization; self-assembled; etching

近年来,制备具有特殊结构和特殊性能包括智能性^[1]的高分子微球或凝胶是高分子材料的两大研究方向. 其中,单分散多孔聚合物微球是一种具有多孔结构的聚合物球形颗粒,具有比表面积大、孔结构可控、单分散及可对其进行表面改性等诸多优势,在色谱、酶固定、水处理、化妆品、生物医学、特种颜料和涂料及聚合物载体等领域有着广阔的应用前景. 大粒径、

单分散并具有多孔结构的聚合物微球可用作催化剂载体,其催化活性高,副反应少,反复利用率和选择性高,并且催化剂容易回收;还可以用作高效离子交换树脂和吸附树脂;其多孔结构对光线有很强的遮挡作用,能显著提高其遮盖力和光泽性,可用作高档涂料和油墨的添加剂等^[2-4]. 目前,单分散多孔聚合物微球的合成及应用已经成为国内外学者致力研究的热点

收稿日期: 2012-11-16 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21172171)

第一作者: 张 杰(1986—),女,硕士研究生.

通信作者: 代 昭(1975—),男,博士,教授,硕士生导师. E-mail: daizhao@gmail.com

之一,并获得令人瞩目的发展.多孔聚合物微球的制备方法很多,传统方法有悬浮聚合法、分散聚合法、酸碱分步聚合法、种子溶胀法等^[3-5].在这些传统的聚合过程中都需要用到表面活性剂或稳定剂来稳定生成的微球,除去这些添加剂往往很繁琐,而且难以除尽,影响产品的质量.本文提出一种新的制备聚合物多孔微球的方法:首先用蒸馏沉淀聚合法和 Stöber 法合成单分散的高分子母球和制孔剂 SiO₂ 微球,再通过母球与制孔剂 SiO₂ 2 种微球的自组装杂凝聚方法合成了包含 2 种高聚物的核-冠复合高分子微球,高分子母球为核, SiO₂ 微球为冠;经再一次蒸馏沉淀聚合将聚电解质包覆到粒子表面制备出具有 3 层结构的杂化微球;最后用强酸溶液洗去内部的制孔剂 SiO₂ 微球,制得具有多孔结构的聚合物微球.

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

实验原料包括:二乙烯基苯(DVB),分析纯,梯希爱(上海)化成发展公司产品,用 5% NaOH 洗去阻聚剂后于冰箱保存;丙烯酸(AA),分析纯,阿托兹精细化工产品,使用前减压蒸馏提纯;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,天津赢达稀贵化工厂产品,使用前经乙醇重结晶;正硅酸四乙酯(TEOS),分析纯,梯希爱(上海)化成发展公司产品;乙腈,分析纯,天津大茂化学试剂厂产品,使用前用氯化钙干燥,蒸馏提纯;无水乙醇,分析纯,天津科锐思精细化工有限公司产品;氨水,25%,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司产品;3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷,分析纯,阿法埃沙化学试剂有限公司产品;氢氟酸(HF),40%,分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂产品.

实验仪器包括:超声波清洗器(KQ-250),数显气浴恒温振荡器(ZD-85),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),均为巩义市予华仪器有限责任公司产品;台式离心机(TG16G),湖南凯达科学仪器有限公司产品;电热鼓风干燥箱(HCA-80001),天津市华北实验仪器有限公司产品;透射电子显微镜(H-7650),日本日立公司产品.

1.2 实验步骤

1.2.1 P(DVB-co-AA)微球的制备

将 1.82 mL DVB、0.18 mL AA 和 0.04 g AIBN 分散于 80 mL 乙腈中,加入到 100 mL 的两口烧瓶中,装上蒸馏柱、冷凝管和接收瓶,加入沸石;加热控制在 25~30 min 内沸腾,1.5 h 内蒸出 40 mL 乙腈后停止反应.

所得聚合物微球用 G-5 砂漏抽滤,乙醇清洗 3 次,每次浸泡 0.5 h,真空烘干.

1.2.2 SiO₂ 微球的制备与表面改性

典型制备过程为:将 100 mL 乙醇、10 mL 水和 3 mL 氨水加入到 250 mL 三口烧瓶中,强烈磁力搅拌 15 min 后加入 2 mL TEOS,室温下水浴加热持续搅拌 24 h.所得微球经离心从体系内分离出来,经乙醇清洗 3 遍后,放入真空烘箱中干燥至恒重.

微球表面改性:称取 0.3 g 烘干后的 SiO₂ 微球均匀分散于 30 mL 乙醇中,加入 0.3 mL 氨基化试剂 3-氨丙基二乙氧基硅烷,振荡 24 h,将微球表面氨基化,用乙醇离心洗涤 3 次,放入真空烘箱中于 50 °C 干燥至恒重.

1.2.3 自组装制备 P(DVB-co-AA)/SiO₂ 核-冠微球

分别称取 0.1 g P(DVB-co-AA)微球和 0.1 g 改性后的 SiO₂ 微球分散于 10 mL 乙腈中,超声分散均匀,保持二者的质量浓度均为 10 mg/mL,在 40 r/min 转速下磁力搅拌 24 h 完成自组装过程.自组装后的核冠微球以滴加的方式在放有 200 nm 有机滤膜布氏漏斗内通过水泵抽滤与体系内溶剂分离,并去除体系内过量的 SiO₂ 微球,抽滤后的微球放入真空烘箱中于室温干燥至恒重.

1.2.4 原位聚合制备三层杂化微球

取 0.1 g 上步制得的 P(DVB-co-AA)/SiO₂ 核-冠微球放入 100 mL 两口烧瓶中,加入 0.4 mL DVB、0.008 g AIBN 和 80 mL 乙腈,超声分散均匀,装上蒸馏柱、冷凝管和接收瓶,加入沸石.加热蒸出 40 mL 乙腈后停止,所得微球稍微超声,分散均匀,用 G-5 砂漏抽滤,经乙醇清洗 3 次,每次浸泡 0.5 h,然后真空烘干.

1.2.5 刻蚀

用质量分数为 5% 的 HF 溶液浸泡上步制得的三层杂化 P(DVB-co-AA)/SiO₂/PDVB 微球 2 h 后,用蒸馏水洗涤离心多次,直至上清液 pH=7.洗涤后的微球放入真空烘箱中常温干燥至恒重.

1.3 表征

将聚合物微球样品分散在乙腈中,取一滴悬浮液滴于铜网支撑的薄碳膜上,真空干燥,用透射电子显微镜观察并拍摄照片.在电子显微镜照片中测量不少于 100 个聚合物微球的粒径,采用下式计算微球粒径及分布:

$$U = D_w/D_n \quad D_n = \sum_{i=1}^k n_i D_i / \sum_{i=1}^k n_i$$

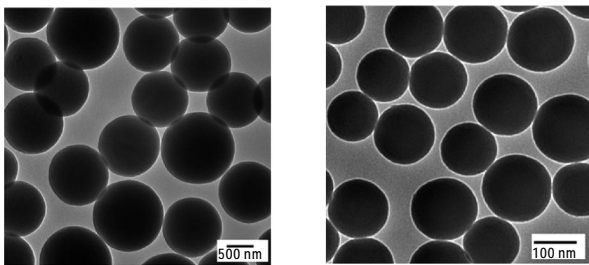
$$D_w = \sum_{i=1}^k n_i D_i^4 / \sum_{i=1}^k n_i D_i^3$$

式中: D_n 为数均粒径; D_w 为重均粒径; D_i 为单个微球粒径; U 为分散度($U < 1.05$ 为单分散).

2 结果与讨论

2.1 P(DVB-co-AA)微球与 SiO₂ 微球

蒸馏沉淀聚合法是一种简便而有效的合成单分散微球的方法,各种具有不同功能基团的聚合物微球已通过这种方法被合成出来^[6-8]. 本文利用此方法合成了带有羧酸基团的聚合物微球 P(DVB-co-AA),其透射电镜照片如图 1(a)所示. 图 1(b)是由制备二氧化硅的经典方法 Stober 法^[9]制备的 SiO₂ 微球的透射电镜照片.



(a) P(DVB-co-AA)微球 (b) SiO₂ 微球

图 1 P(DVB-co-AA)微球和 SiO₂ 微球的 TEM 图
Fig.1 TEM images about P(DVB-co-AA)polymer microspheres and SiO₂ microspheres

由图 1 可知,所得聚合物均为球形,表面光滑,大小较均匀. 经计算,2 种微球均为单分散,其粒径及分散度如表 1 所示.

表 1 微球粒径分布与分散度

Tab.1 Particle size distribution and dispersion degree

微球	D_n /nm	D_w /nm	U
P(DVB-co-AA)	1 112	1 162	1.045
SiO ₂	153	161	1.049

2.2 自组装制备核-冠微球

自组装技术最初是基于带正、负电荷的高分子在基片上交替吸附原理的制膜技术,随着技术的发展,其组装驱动力也从静电力扩展到范德华力、氢键、 π -相互作用力等非共价键力,同时也初步实现了自组装的多功能化^[10]. 通过微球之间的氢键作用构建核壳或核冠结构复合微粒已成为可能^[11]. 本文中, P(DVB-co-AA) 微球上的羧酸基团与改性后的 SiO₂ 微球上氨基之间的氢键作用将小粒径的 SiO₂ 微球吸附在大粒径 P(DVB-co-AA)微球上,形成树莓状的核-冠微球,其中 P(DVB-co-AA)为核,SiO₂ 为冠. 图 2

所示为 P(DVB-co-AA)/SiO₂ 核-冠高聚物微球的透射电镜图片.

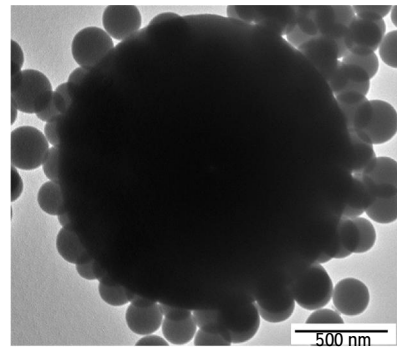
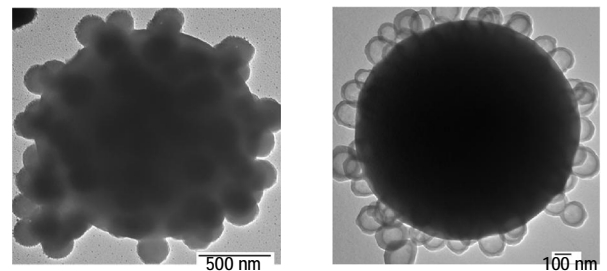


图 2 P(DVB-co-AA)/SiO₂ 核-冠微球的 TEM 图

Fig.2 TEM images of P(DVB-co-AA)/SiO₂ core-corona microspheres

2.3 三层杂化微球与多孔微球

再次采用蒸馏沉淀聚合法,用上一步制得的 P(DVB-co-AA)/SiO₂ 核-冠微球作为母球,加入单体 DVB,在其表面再包覆一层 PDVB,制得 P(DVB-co-AA)/SiO₂/PDVB 3 层杂化聚合物微球. 将得到的 3 层聚合物微球浸入质量分数为 5% 的氢氟酸溶液中进行刻蚀,SiO₂ 被溶解,其原来所在的区域形成孔结构,即得到具有多孔结构的大粒径高聚合物微球. 图 3(a)和 (b)分别是刻蚀前后的 P(DVB-co-AA)/SiO₂/PDVB 3 层聚合物微球和 P(DVB-co-AA)/PDVB 多孔微球的透射电镜照片.



(a) P(DVB-co-AA)/SiO₂/PDVB 杂化微球

(b) P(DVB-co-AA)/PDVB 多孔微球

图 3 杂化微球和多孔微球的 TEM 图

Fig.3 TEM images of hybrid microspheres and porous microspheres

通过图 3 中 2 幅图的对比,可以清晰地看出经刻蚀后孔洞结构的存在,其孔径即为制孔剂 SiO₂ 微球的粒径大小.

3 结论

本文以改性的 SiO₂ 微球为致孔剂制得大粒径多孔

微球. 首先用蒸馏沉淀聚合法和 Stober 法分别合成单分散聚合核微球 P(DVB-co-AA)和 SiO₂ 微球,通过 2 种微球的自组装得到树莓状核-冠复合高聚物微球;以所得核-冠复合高聚物微球为核,再次蒸馏沉淀聚合制备 3 层聚合物杂化微球,经 HF 溶液处理,使得 SiO₂ 溶解,得到多孔聚合物微球. 此微球平均粒径达到微米级别,孔径大小约为 153 nm,即为制孔剂 SiO₂ 微球的平均粒径大小. 该方法可以通过控制制孔剂 SiO₂ 微球的粒径大小来控制所得微球孔径的大小,方法简便可控.

参考文献:

- [1] 陈莉,韩永良,赵义平. 环境响应型智能高分子凝胶[J]. 天津工业大学学报, 2004, 23(4): 83-87.
- [2] 崔燕南,李榕龙,邓伟,等. 多孔聚合物微球研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(8): 1-4.
- [3] 李璐,文秀芳,皮丕辉,等. 多孔聚合物微球的制备及其在化妆品中的应用进展 [J]. 日用化学工业, 2006, 36(2): 111-115.
- [4] 刘思思,周虹峰,周锦鑫,等. 多孔高分子微球的制备研究 [J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2009, 23(1): 35-37, 40.
- [5] 丁建东,罗付生,杨光成,等. 多孔聚合物微球的制备方法 [J]. 淮海工学院学报, 2001, 10(4): 36-38.
- [6] BAI Feng, YANG Xinlin, HUANG Wenqiang. Synthesis of narrow or monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres by distillation-precipitation polymerization[J]. Macromolecules, 2004, 37:9746-9752.
- [7] BAI Feng, YANG Xinlin, LI Rui, et al. Monodisperse hydrophilic polymer microspheres having carboxylic acid groups prepared by distillation precipitation polymerization[J]. Polymer, 2006, 47: 5775-5784.
- [8] BAI Feng, LI Rui, YANG Xinlin, et al. Preparation of narrow-dispersion or monodisperse polymer microspheres with active hydroxyl group by distillation-precipitation polymerization[J]. Polymer International, 2006, 55(3): 319-325.
- [9] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. J Colloid Interf Sci, 1968, 26: 62-69.
- [10] FLEMING M S, MANDAL T K, WALTD R. Nanosphere-microsphere assembly: Methods for core-shell materials preparation [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13:2210-2216.
- [11] LI R, YANG X L, LI G L, et al. Core-corona polymer composite particles by self-assembled heterocoagulation based on a hydrogen-bonding interaction[J]. Langmuir, 2006, 22:8127-8133.
- [3] YOU Y, ZHONG B X, ZHAO J X. Adsorption and micellization of alkanediyl-bis(dimethyldodecylammonium bromide) in isopropyl myristate/aqueous system [J]. Colloid and Polymer Science, 2010, 288(14/15):1359-1367.
- [4] XIN X, XU G Y, WU D, et al. Effects of sodium halide on the interaction between polyvinylpyrrolidone and sodium oleate: Surface tension and oscillating barrier studies [J]. Colloids Surf A, 2008, 322(1/2/3):54-60.
- [5] SALONEN A, IN M, EMILE J, et al. Solutions of surfactant oligomers: A model system for tuning foam stability by the surfactant structure[J]. Soft Matter, 2010, 6(10):2271-2281.
- [6] MALDONADO-Valderrama J, MILLER R, FAINERMAN V B, et al. Effect of gastric conditions on b-lactoglobulin interfacial networks: Influence of the oil phase on protein structure [J]. Langmuir, 2010, 26(20):15901-15908.
- [7] ALAHVERDIEVA V S, GRIGORIEV D O, FAINERMAN V B, et al. Competitive adsorption from mixed hen egg-white lysozyme/surfactant solutions at the air-water interface studied by tensiometry, ellipsometry, and surface dilational rheology [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(7): 2136-2143.
- [8] 赵国玺,朱瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003.
- [9] 徐志成. 新型阳离子和两性离子表面活性剂的合成及理化性质研究[D]. 北京:中国科学院理化技术研究所, 2009.
- [10] HUANG Y P, ZHANG L, ZHANG L, et al. Dynamic interfacial dilational properties of hydroxy-substituted alkyl benzene-sulfonates[J]. J Phys Chem B, 2007, 111:5640-5647.
- [11] FENG J, LIU X P, ZHANG L, et al. The dilational properties of anionic gemini surfactants with polyoxyethylene spacers at water-air and water-decane Interfaces [J]. Langmuir, 2010, 26:11907-11914.
- [12] STUBENRAUCH C, FAINERMAN V B, AKSENENKO E V, et al. Adsorption behavior and dilational rheology of the cationic alkyl trimethylammonium bromides at the water/air interface [J]. J Phys Chem B, 2005, 109:1505-1509.

(上接第 49 页)