

聚苯乙烯表面限定区域内多孔材料的制备

邓建元 范瑾巍 魏长庆 杨万泰

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以马来酸酐-醋酸乙烯共聚物乳液微球 (250 ~ 400 nm) 为模板, 苯乙烯为单体, 制备了表面多孔化的聚苯乙烯 (PS) 基材。通过将模板放置于不同的位置, 在 PS 表面特定区域内形成了若干个宏观排列规整的微观孔群。采用电子扫描显微镜观察孔的表面及内部形貌, 结果表明: 80 °C 下水作脱模剂可完全脱除模板, 制备工艺简单, 环境友好。

关键词: 聚苯乙烯; 多孔材料; 模板; 马来酸酐-醋酸乙烯共聚物

中图分类号: TQ316.345

引言

模板法已用于制作各种微/纳米尺度的三维有序多孔材料^[1-7], 但传统的模板法由于采用无机粒子 (如 SiO_2 ^[1-2]) 或聚合物微粒 (如 PS^[3-4]、PM-MA^[5]) 作模板, 故其脱模溶剂必须相应为强酸 (如 HF 脱 SiO_2 ^[1]) 或强有机溶剂 (如苯脱 PS^[4])。这些脱模剂具有的强腐蚀性及有机物的强挥发性将对设备及环境造成危害。

本文以课题组的专利技术^[8]所合成的马来酸酐-醋酸乙烯共聚物乳液微球为模板, 以苯乙烯为单体, 合成了孔径为 250 ~ 400 nm 的 PS 表面多孔基材。与通常的模板法相比, 本研究使用环境友好、易回收的水作脱模剂, 有效地降低了制备成本, 满足了绿色化学的要求。该技术的另一显著特点是可实现现在聚合物表面的任意指定区域内形成若干个相互独立的孔群, 而其他部分保留原有的表面性质。由于有机高分子微孔很容易通过修饰使其具有功能性, 所以这些孔可作为下一步化学反应的场所, 即通过在每个独立的孔群内接枝不同的活性基团, 使表面具备所需的多种特殊功能。又由于每个孔群所占的宏观尺寸可以控制得非常小 (直径 0.2 mm), 故可使有限的表面承载更多的信息。本研究潜在用途可根据接枝产物的不同而有望用于生物等领域。

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, 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, 色谱级, 瑞士 Fluka 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 测试

观察表面微孔形貌直接对样品表面喷金; 断面形貌则需将待测样品用液氮冷冻掰断后, 对断面喷金。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 仪器型号 Cambridge S-250 MK3。

1.3 合成及制备

1.3.1 模板的制备 参照文献[9]中的方法, 采用在有机溶剂中自分散聚合方法, 合成马来酸酐-醋酸乙烯共聚微球 (单体摩尔比 1:1)。文献[9]中的微球直径在 80 ~ 750 nm 之间可控。本实验合成的共聚物乳液浓度为 3 mol/L, 微球直径为 250 ~ 400 nm。

1.3.2 合成表面带有模板的 PS 基材 将按照 1.3.1 方法合成的共聚物乳液微球置于载玻片 (25 mm × 25 mm × 1 mm) 上, 使其形成数个规则排列的直径约为 0.2 mm 的乳液微粒子群点阵 (如图 1 所示)。待溶剂自然挥发后, 微球留在载玻片上, 用作模板。将载有模板的载玻片平放在容器内, 再将混有适量引发剂、交联剂的苯乙烯单体倒入该容器, 密封后放入烘箱, 于 80 °C 下聚合 10 h。

1.3.3 脱模 将聚合反应产物从容器中取出并去除载玻片后, 浸泡在脱模剂水中, 80 °C 下 2 d, 得到表

收稿日期: 2005-05-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50433040)

第一作者: 女, 1957 年生, 高级工程师

E-mail: dengjy@mail.buct.edu.cn

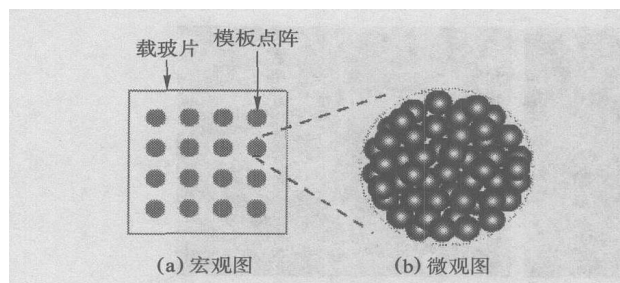


图 1 模板微球在限定区域位置分布示意图

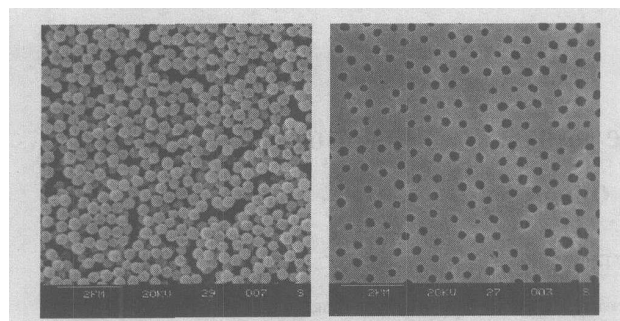
Fig. 1 Schematic diagram of the array of templates localized in limited regions

面多孔的 PS 基材。

2 结果与讨论

2.1 模板与 PS 表面孔的形貌

图 2 显示了载玻片上模板微球的排布和脱除模板后形成 PS 表面多孔的微观形貌。图 2(a) 是模板任一点阵的微观图, 可以看到所合成的共聚物微球形状大小均匀一致, 粒径约为 270 nm, 无序分布在载玻片上。图 2(b) 是模板脱除后的 PS 基材表面孔的微观形貌, 其表面孔的形状、分布与图 2(a) 中的模板微球基本对应; 但孔的大小不如模板微球均匀, 且孔的排布看上去也不如图 2(a) 的密集。分析认为: 孔的大小不同是由于模板微球在 PS 外表面(top surface) 上所处的位置不同而引起^[3]; 而孔的排布感觉较稀是图 2(b) 只能显示出孔的单层排布, 而图 2(a) 图则是数层微球叠加的视觉效果。



(a) 模板微球 (b) PS 表面孔

图 2 模板与 PS 表面孔的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of arranged templates and PS substrate with pores on surface

2.2 孔的内部形貌

2.2.1 俯视图 从垂直角度透过 PS 表面孔往里看, 可观察到孔内有一些小“窗口”^[3] (如图 3 中的箭头所示), 表明孔与孔之间是互相贯通的。这些小

“窗口”在脱模前为微球间的相互接触点, 脱模溶剂正是通过这些接触点所形成的通道进入表面深层内, 将共聚物模板溶解脱除。

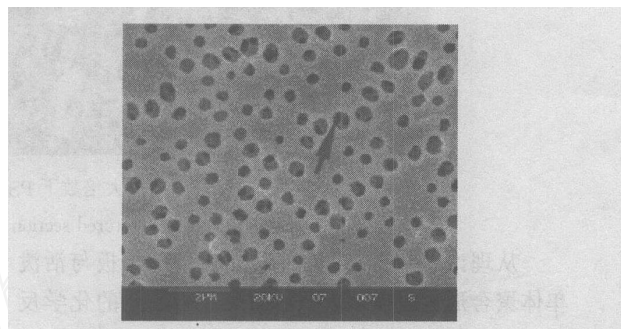
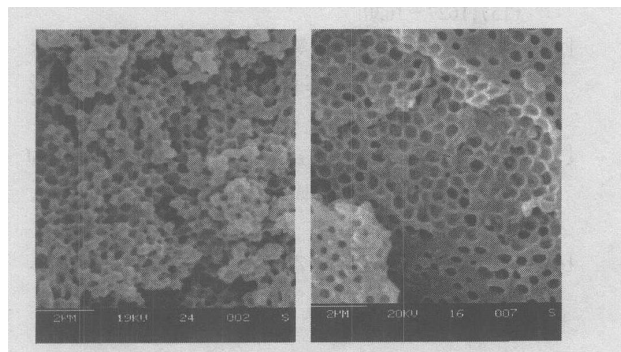


图 3 孔内部相通的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of top surface of PS substrate with connect-pores

2.2.2 内表面图 图 4 为去掉外表层(top surface) 后的孔群内部形貌, 图 4(b) 是靠近底表层(bottom surface) 的形貌。从图 4 中可以看到孔群内部已无模板微球存在, 且孔的大小均匀一致, 但孔径比模板微球的球径要小, 这是由于共聚物模板具有柔性, 在与单体苯乙烯聚合过程中模板产生收缩所致。



(a) 亚表面 (b) 底表面

图 4 PS 表面多孔材料内表层的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of inner structure of PS substrate

2.2.3 断面图 图 5 是 PS 多孔基材的断面 SEM 照片, 它从另一角度展示了孔群的内部形貌。从图 5 可以进一步看到各层次的孔内均无模板存在, 且通过小“窗口”相互连通。

本研究的模板采用自然堆积、排列的方式, 为一种无序状态。通常这种状态将导致微球分布不均匀, 不利于脱模剂渗透, 存在脱模不彻底的弊病。但由于该模板微球独有的结构^[9], 使无序排列的微球能相互连接。只要有足够的脱模时间, 用热水(80℃)作脱膜剂 2 d 就能完全溶解微球、去除模板、获得表面限定区域内多孔化 PS 基板。

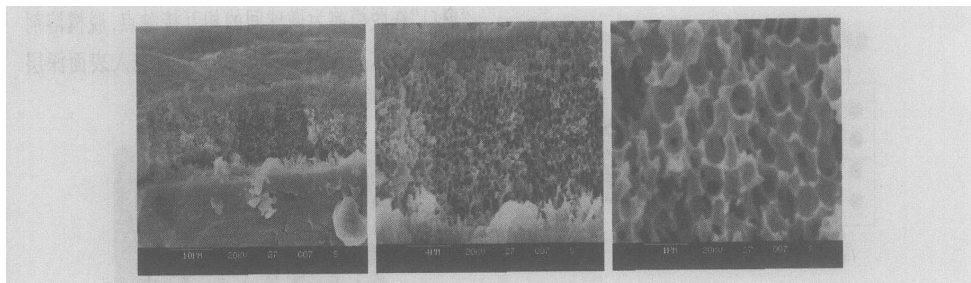


图 5 不同放大倍数下 PS 表面多孔基板的断面 SEM 图

Fig. 5 SEM images of fractured section of PS substrate with different magnifications

从理论上分析,这类有机乳液微球模板与活泼单体聚合形成复合材料时,而发生基团间的化学反应,从而将模板中未聚合的单体留在孔的内壁上。借助这种方式,可在孔内同步引入活性基团,利于后续的接枝反应,进而实现聚合物表面功能化。本实验中有关孔内存在活性基团的验证工作正在进行之中,结果将另文发表。

参 考 文 献

- [1] 容建华,杨振忠,齐凯,等. 二氧化硅模板技术制备三维有序聚苯乙烯孔材料[J]. 科学通报, 2000, 45(15):1627 - 1630
- [2] 阎卫东,李丹,容建华,等. 二氧化硅胶体晶模板技术制备间规聚苯乙烯有序孔材料[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(2):330 - 332
- [3] Park S H, Xia Y. Fabrication of three-dimensional macroporpheres as templates[J]. Chem Mater, 1998, 10:1745 - 1747
- [4] Chen Z, Zhan P, Wang Z, *et al.* Two-and three-dimensional ordered structures of hollow silver spheres prepared by colloidal crystal templating[J]. Adv Mater, 2004, 16: 417 - 422
- [5] Tang F, Fudouzi H, Uchikoshi T, *et al.* Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24:341 - 344
- [6] Velev O D, Lenhoff A M. Colloidal crystals as templates for porous materials[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2000(5):56 - 63
- [7] Jiang P, Hwang K S, Mittleman D M, *et al.* Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121: 11630
- [8] 杨万泰,邢长民. 马来酸酐与醋酸乙烯酯共聚反应的方法[P]. 中国发明专利,1618826. 2003-11-19
- [9] Xing C M, Yang W T. A Novel, facile method for the preparation of uniform, reactive maleic anhydride/vinyl acetate copolymer micro- and nanospheres[J]. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1568 - 1574

Fabrication of polystyrene substrate with porous in limited region on the surface

DENG Jian-yuan FAN Jin-wei WEI Chang-qing YANG Wan-tai

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

Abstract: Polystyrene (PS) substrate with porous on the surface was fabricated by templating against maleic anhydride/vinyl acetate copolymer microspheres (250 ~ 400 nm). By arranging templates microspheres in limited regions, the PS substrate with arranged pores on the surface was obtained conveniently. The morphologies of pores were characterized by scanning electronic micrograph (SEM). The results show that the templates can be removed with deionized water (80 °C) completely and the process is simple and environmental friendly.

Key words: polystyrene; porous materials; templates; maleic anhydride/vinyl acetate copolymer

(责任编辑 朱晓群)