

[文章编号] 1003-4684(2023)02-0057-04

# 内外贯通多级孔聚苯乙烯微球的制备

胡 曦, 张高文

(湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430068)

**[摘 要]** 在单分散聚苯乙烯种子微球合成基础上,通过两步溶胀法以及傅克(Friedel-Crafts)烷基化反应,制备内外贯通的多级孔聚苯乙烯微球,对微球的化学结构、形貌结构、粒径及分布、孔尺寸及分布等进行研究。结果显示,当单体苯乙烯浓度为 15%,以乙醇为溶剂时,种子微球具有良好的单分散性,其平均粒径为 3.75  $\mu\text{m}$ ;SEM 结果显示,微球表面粗糙,具有明显孔洞结构;比表面积分析也显示多级孔聚苯乙烯微球富含大孔、介孔和微孔,比表面积达到 575.3  $\text{m}^2/\text{g}$ ,表明形成内外贯通的多级孔结构;随着对苯乙烯磺酸钠功能单体用量增加,微球表面 Zeta 电位明显增加。

**[关键词]** 聚苯乙烯微球;多级孔;内外贯通;溶胀法;超交联

**[中图分类号]** O631.3 **[文献标识码]** A

因具有比表面积高、骨架密度低以及良好的化学物理稳定性,多孔聚合物微球在吸附<sup>[1]</sup>、催化<sup>[2]</sup>、药物负载<sup>[3]</sup>等领域有良好的应用前景。多孔聚合物微球常用制备方法有双重乳液法<sup>[4]</sup>、分散聚合法<sup>[5]</sup>、溶剂挥发相分离法<sup>[6]</sup>、种子溶胀法<sup>[7]</sup>、微流体法<sup>[8]</sup>等,主要利用致孔剂作为模板形成多孔结构。多孔聚合物微球功能化应用很大程度依赖于内部孔结构设计,在保证有一定孔容积基础上,还必须与外部贯通,才能保证功能性物质由外而内负载到微球内外界面,在应用过程发挥作用。在介孔和大孔有机聚合物基础上,通过傅克(Friedel-Crafts)烷基化反应,将芳香性单体利用外加交联剂进行“编织”可以进一步构筑微孔结构,从而制备具有多级孔结构的聚合物<sup>[9-10]</sup>,在催化、吸附与分离、传感器和生命科学等领域应用体现了显著优势<sup>[11-12]</sup>。

本文在分散聚合制备聚苯乙烯微球的基础上,以二乙烯基苯为交联剂,对苯乙烯磺酸钠为功能单体,通过两步溶胀法合成了含有大孔和介孔的聚苯乙烯微球,再通过超交联构筑微孔,得到具备多种尺寸的多级孔微球,研究种子微球粒径及分布的影响因素,对微球微观形貌、比表面积、孔尺寸及分布等进行探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验原料

苯乙烯、聚乙炔吡咯烷酮(PVP)、乙醇、1,2-二

氯乙烷(DCE)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)、甲醇、三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )、甲苯、十二烷基硫酸钠(SDS)、四氢呋喃(THF)均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,上海试四赫维化工;二甲氧基甲烷(FDA),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;二乙烯基苯(DVB)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、过氧化二苯甲酰(BPO)均为分析纯,阿拉丁试剂。

### 1.2 聚苯乙烯种子微球的制备

称取适量 PVP 溶于乙醇/水中,通过超声处理使其混合均匀,设置反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$  与搅拌速度 300 r/min,并通入氮气;然后加入适量苯乙烯单体和 AIBN 引发剂,保温聚合 24 h。聚合结束后进行离心分离,用乙醇与水各离心洗涤 3 次,冷冻干燥得到 PS 种子微球。

### 1.3 PS-DVB 交联微球的制备

**1.3.1 种子微球第一次溶胀** 取 0.26 g 种子微球于 10 mL 去离子水中超声分散;配置体积分数为 0.375% 的 SDS 水溶液,将一定比例的 DBP 和甲苯加入到 20 mL 配置好的 SDS 水溶液中,超声混合均匀,并加入到种子微球分散溶液中搅拌,搅拌速率为 300 r/min,一定温度下反应时间 24 h。

**1.3.2 种子微球第二次溶胀** 将 0.25 g SDS 溶液分散于 100 mL 水中;然后称取 0.6 mL 苯乙烯、2 mL DVB、0.12 g BPO 和适量对苯乙烯磺酸钠到 30 mL 配置好的 SDS 水溶液中超声 10 min,再加入

[收稿日期] 2021-11-08

[第一作者] 胡 曦(1997-),女,湖北黄冈人,湖北工业大学硕士研究生,研究方向为功能高分子材料

[通信作者] 张高文(1970-),男,湖北武汉人,湖北工业大学教授,研究方向为功能高分子材料

到第一次溶胀的种子微球分散体系中,继续恒温油浴 24 h。

**1.3.3 升温聚合** 将质量分数为 10% 的聚乙烯醇(PVA)水溶液 3.5 mL 加入到溶胀体系中,在 70℃、搅拌速率 120 r/min 下反应 24 h。

**1.3.4 后处理** 反应结束后的产物用乙醇离心洗涤 3 次,然后将聚合物微球分散到 50 mL 四氢呋喃中,在温度 60℃、转速 200 r/min 条件下,搅拌 12 h,最后将产物用无水乙醇、水离心洗涤 3 次,得到聚苯乙烯多孔微球。

## 1.4 多级孔 PS-DVB 微球的制备

在 50 mL DCE 溶剂中加入 0.3 g 交联微球,35℃ 下搅拌溶胀 1 h 后,再加入 1.1 mL 外交联剂 FDA、1.88 g  $\text{FeCl}_3$ ,45℃ 反应 5 h 后,升温至 80℃ 反应 19 h。反应结束后用索氏提取器提取 24 h,最后将产物冷冻干燥 36 h 得到超交联多级孔聚苯乙烯微球。

## 1.5 结构表征

采用美国 Brookhaven 公司 Zeta plus 型粒度及 Zeta 电位分析仪对微球的粒径及电位进行表征;取微量样品进行 KBr 压片,采用美国 Bruker 公司 Tensor 2 型傅里叶红外光谱仪进行 FT-IR 分析;采用日本 Hitachi 公司 SU8010 型高分辨场发射扫描电镜对微球表面形貌进行表征,1500 V 低压下表面不喷金;采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 型全自动物理吸附仪对微球比表面积及孔径分布进行表征。

# 2 结果与讨论

## 2.1 红外光谱分析

图 1 为 PS 种子微球(a)、交联微球(b)和多级孔微球(c)的红外光谱图。

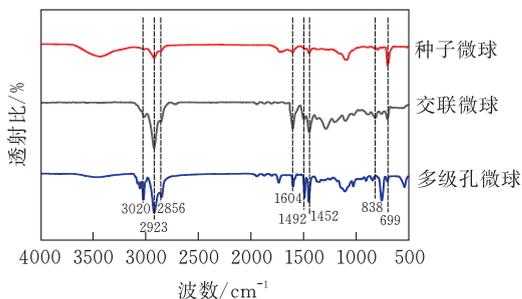


图 1 PS 微球红外光谱图

图 1 中  $3020\text{ cm}^{-1}$  处为苯环 C-H 的伸缩振动峰, $2856\text{ cm}^{-1}$  与  $2923\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  的对称与非对称伸缩振动峰, $1604$ 、 $1492$ 、 $1452\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的骨架振动峰, $838\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的 1,4-二取代吸收特征峰, $699\text{ cm}^{-1}$  处为苯环的单取代特征峰。通

过比较发现,交联后开始出现了明显的苯环 1,4-二取代吸收特征峰,在进一步超交联形成的多级孔微球中, $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动峰明显增强,苯环的单取代特征峰减弱,表明苯环与外交联剂 FDA 进一步发生傅-克烷基化反应,苯环之间形成了更多的亚甲基桥,获得了超交联网络结构。

## 2.2 单体用量对 PS 微球单分散性的影响

实验采用分散聚合制备了 PS 种子微球,在 PVP 体积分数为 2%、引发剂体积分数为 1% 条件下,考察不同苯乙烯单体用量对微球的粒径及其分布的影响,结果如图 2 所示。

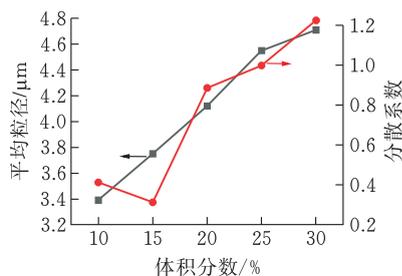


图 2 不同单体浓度对种球粒径和分散系数影响

从图 2 可见,在单体体积分数为 10%~30% 时,PS 微球的粒径保持在  $3.3\sim 4.8\ \mu\text{m}$  范围内,且随着单体用量增大,种子微球的平均粒径逐渐增大。其主要原因是随单体用量增加,反应初期生成的聚合物分子链不溶于乙醇介质而成核,中后期由于有足够的单体持续在初级核中生成聚合物分子链,导致种子微球粒径变大。另外,当单体用量大于 20% 时,种子微球的单分散性变差,这是因为单体浓度大到一定值时,单位体积中生成的初级核数量增加,团聚的几率增加,从而导致最终生成微球粒径分布变宽。因此单体体积分数在 15% 为宜。

## 2.3 水体积含量对 PS 微球单分散性的影响

醇与水的体积比对单体和生成的聚合物的溶解性存在差异,可能影响到微球的粒径大小。实验在 PVP 体积分数为 2%、引发剂体积分数为 1%、单体体积分数为 15% 条件下,考察了醇与水的体积比对微球的粒径及其分布的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可见,在混合介质总体积不变时,提高水的用量,种子微球的平均粒径从  $3.75\ \mu\text{m}$  降至  $2.39\ \mu\text{m}$ ,同时微球单分散性逐渐变差。这是因为单体和聚合物在水中溶解度更小,随着反应混合介质中水的用量增加,聚苯乙烯分子链更容易聚集成核,单位体积中初级核的数量更多,导致最终聚合物微球粒径变小,而且发生初级核并聚几率也会提高,使得微球粒径分布变宽。

## 2.4 交联 PS 微球表面电位

为了使微球内外表面上带负电荷以更好负载功

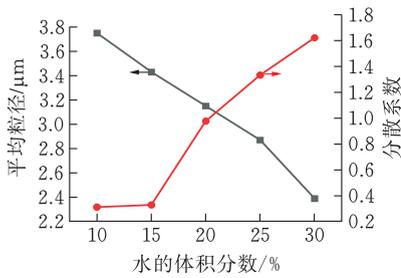


图 3 水体积含量对 PS 种子微球粒径和分散系数影响

能性金属离子,在交联微球合成过程中采用对苯乙烯磺酸钠(SSS)与苯乙烯和二乙烯基苯进行共聚,利用磺酸根赋予其负电性。实验考察了不同苯乙烯磺酸钠用量下交联微球表面 Zeta 电位的变化,结果如图 4 所示。从图 4 可看出,随着 SSS 用量增加,交联微球表面的 Zeta 电位明显增加,表明 SSS 共聚后,SSS 用量增加,交联微球表面的磺酸基团随之增多,从而导致微球表面电荷密度增大,为后期功能改性创造了有利条件。

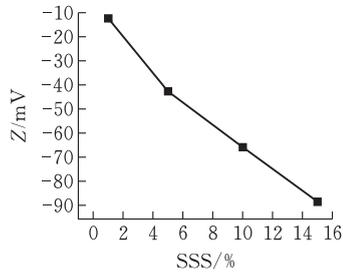


图 4 PS-DVB 交联微球的 Zeta 电位分析

## 2.5 聚合物微球表面形貌

图 5 为 PS 种子微球(a)、交联微球(b)和多级孔微球(c)不同倍率下的扫描电镜图片。

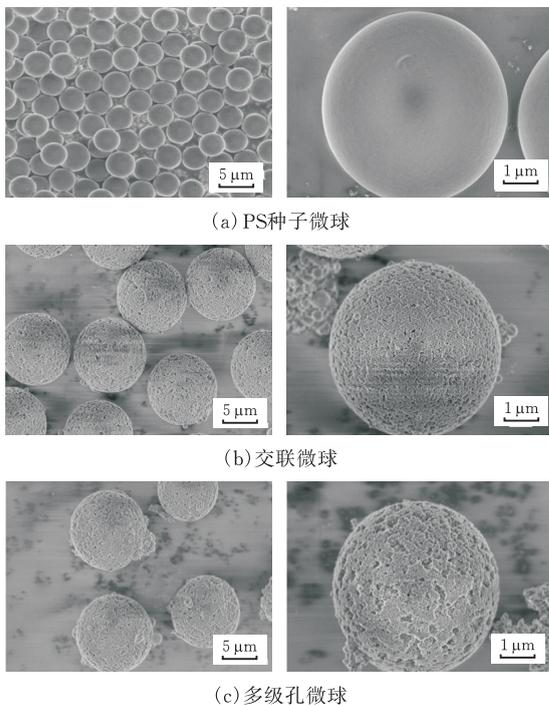


图 5 不同放大倍率下 PS 微球的扫描电镜照片

从图 5a 中可以看到,PS 种子微球粒径具有良好的均一性,表面光滑;图 5b 显示 PS 交联微球表面变得粗糙,出现明显的孔洞结构,表明实验采用甲苯和 DBP 作为致孔剂起到显著致孔效果;图 5c 显示通过进一步超交联反应后得到的多级孔微球表面粗糙程度进一步增加,同时也发现微球表面粘附有少量聚合物,这可能是由于在超交联反应过程中,使用的 DCE 溶剂对微球中未能交联的 PS 线形分子链存在一定溶解的作用,PS 线形分子溶出后粘附在微球表面。从表 1 可看出,多级孔微球的比表面积达到  $575.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,相比超交联前的交联微球有所增大,同时孔体积也在增加。这应该是由通过超交联反应,多级孔微球在具有大孔、介孔的交联微球骨架结构上进一步形成了微孔,这样球内部孔洞之间也通过骨架上的微孔相互形成贯通结构。

## 2.6 多级孔聚合物微球比表面积

表 1 为超交联前后和多级孔 PS 微球的比表面积及孔体积结果。

表 1 交联和多级孔 PS 微球的比表面积及孔体积

类型	$S_{\text{BET}}^{\text{①}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$P_V^{\text{②}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
交联微球	491.7	1.129
多级孔微球	575.3	1.283

<sup>①</sup>BET 比表面积为 77 K 下,氮气吸附-解吸附等温曲线计算得到;

<sup>②</sup>孔体积由  $P/P_0=0.990$  的吸附量计算得到

图 6 为超交联前后微球在 77 K 下氮气吸附-解吸附等温曲线,图 6 中的两条曲线在中高压区等温线较为相似,均呈现 Type-II 型曲线特征,在靠近高压区域均出现回滞环,整体在靠近高压区域呈现上升趋势,说明超交联前后微球中均存在大孔与介孔。

由于吸附剂分子与介孔产生相互吸附作用而形成多分子层,同时由于毛细管凝聚过程,其凝聚-蒸发过程不可逆,毛细管的凝聚和蒸发过程发生在不同压力值下,故出现回滞环<sup>[13]</sup>。而在低压区域,超交联后的多级孔 PS 微球的等温线骤降,显示气体吸附量迅速上升,表明存在微孔结构。

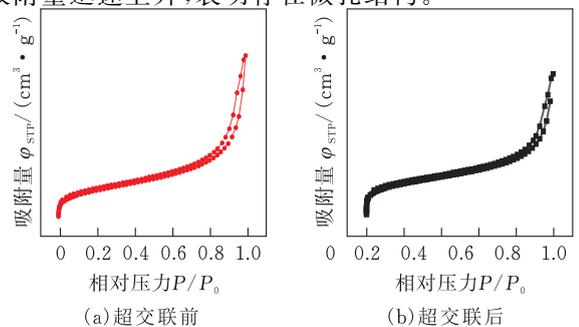


图 6 77 K 下微孔聚合物微球的氮气吸附-解吸附曲线

图7显示了超交联前后两种微球的孔径分布,可以看出超交联之后多级孔微球的微孔有所增多,区域孔体积增大,此结果与测得的BET比表面积结果相吻合,表明超交联构建微孔结构成功,合成了具有微孔、介孔和大孔的多级孔聚苯乙烯微球。

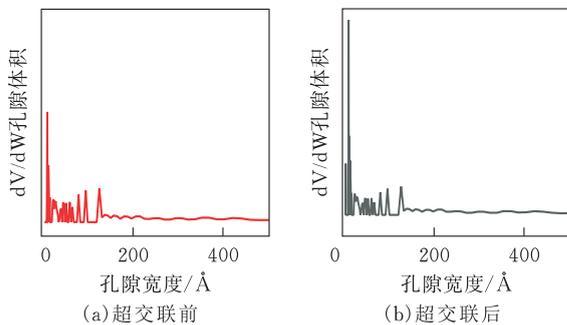


图7 77 K下微孔聚合物微球的DFT孔径分布  
(狭缝孔,  $N_2$ -DFT模型)

### 3 结论

本文以苯乙烯为单体、AIBN为引发剂,采用分散聚合方法制备了粒径范围在 $3.3\sim 4.8\ \mu\text{m}$ ,具有良好单分散性的PS种子微球,再通过两步溶胀法,利用DVB进行共聚在微球中形成交联结构,利用甲苯和DBP为致孔剂在微球中形成大孔和介孔,最后采用超交联方法在骨架结构上形成微孔,得到了多级孔微球。SEM检测结果显示,交联后的微球表面产生明显孔洞,比表面积分析结果也显示多级孔聚苯乙烯微球富含大孔、介孔和微孔,比表面积达到 $575.3\ \text{m}^2/\text{g}$ ,形成内外贯通的多级孔结构,同时微球表面带有明显的负电。内外贯通、多级孔结构的聚苯乙烯微球的制备研究为后续功能负载应用研究奠定了良好的基础。

#### [参考文献]

[1] 李梓超, 曾来, 刘华蓉, 等. 贯通多孔聚合物微球的制备及其应用[J]. 高分子学报, 2015, 12: 1449-1455.  
[2] JI X, GRIESING F, YAN R, et al. One-pot Preparation of Poly(styrene-co-divinylbenzene)/silver nanoparticles composite microspheres with tunable porosity and their catalytic degradation of methylene blue in a aqueous solution[J]. RSC Advances, 2017, 7(79): 5176-5187.  
[3] MOGHE K, SUTAR A K, KANG I K, et al. Poly(vinylbenzyl chloride-co-divinyl benzene) polyhipe monolith-supported o-hydroxynaphthaldehyde propylenediamine schiff base ligand complex of copper (II) ions as a catalyst for the epoxidation of cyclohexene [J]. RSC Advances, 2019, 9(53): 30823-30834.

[4] 石旭东, 孙磊, 甘志华. 不同溶剂制备的聚乳酸多孔微球的形成机理[J]. 高分子学报, 2011(08): 866-873.  
[5] 张凯, 雷毅, 王宇光, 等. 微米级单分散共聚物微球的制备[J]. 高分子学报, 2002(03): 341-344.  
[6] 周强, 郝军正, 祝琳华, 等. 泡沫相相分离制备多孔聚合物微球连续化工艺[J]. 化工学报, 2018, 70(03): 1208-1219.  
[7] WU F Y, ZHU Y, JIA Z S. Preparation of dye-ligand affinity chromatographic packings based on monodisperse poly(glycidylmethacrylate-co-ethylenedimethacrylate) beads and their chromatographic properties[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1134(01): 45-50.  
[8] WANG W, ZHANG M J, XIE R, et al. Hole-shell Microparticles from controllably evolved double emulsions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(31): 8084-8087.  
[9] WANG L, LIU Y. Effective electrochemical sensor based on au nanoparticles decorated carboxylated multi-wall carbon nanotube (AuNPS@c-MWCNTs) nanocomposites for determination of dicapthon pesticide in agricultural food[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021, 16(04): 24-28.  
[10] ZHONG Y K, WANG Q L, YANG C. Experimental study on mass transport mechanism in poly(styrene-co-divinylbenzene) microspheres with hierarchical pore structure[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2019, 139: 183-192.  
[11] YUAN H, HE G. Synthesis of controllable carboxylated polystyrene microspheres and its application in the diffusion of in-vitro diagnostic chips[J]. Composite interfaces, 2021, 28(07): 717-733.  
[12] MOGHE K, SUTAR A K, KANG I K, et al. Poly(vinylbenzyl chloride-co-divinyl benzene) polyhipe monolith-supported o-hydroxynaphthaldehyde propylenediamine schiff base ligand complex of copper (II) ions as a catalyst for the epoxidation of cyclohexene[J]. RSC Advances, 2019, 9(53): 30823-30834.  
[13] CUI J, WEN H E, LIAO S, et al. Measuring and analysing techniques of structural features for porous materials research[J]. Materials Review, 2009, 23(13): 82-86.