

[研究快报]

# 二氧化硅胶体晶模板技术制备 间规聚苯乙烯有序孔材料

阎卫东<sup>1</sup> 李丹<sup>2,3</sup> 容建华<sup>2</sup> 杨振忠<sup>2</sup>

(1. 河北工业大学化工学院高分子科学与工程研究所, 天津 300130;

2. 中国科学院化学研究所, 分子科学研究中心, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080;

3. 大庆石油学院石油化工系, 安达 151400)

关键词 模板合成; 间规聚苯乙烯; 有序孔材料

中图分类号 O632.13

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)02-0330-03

结晶高分子在受限空间中的聚合行为及聚集态均与本体的有着显著的差异, 因而呈现不同的性能<sup>[1]</sup>. 受限空间是指介观有序分子筛 间规聚苯乙烯具有熔点高、结晶速度快、弹性模量高、绝缘及抗溶剂性能优良等特点, 具有广阔的应用前景. 自从 Ishihara 等<sup>[2~5]</sup>首次报道苯乙烯间规聚合以来, 国内外对间规聚苯乙烯的均聚和共聚反应进行了大量研究. 苯乙烯在二氧化硅胶体晶中通过自由基聚合得到三维有序聚苯乙烯孔材料, 实验表明, 即使在亚微米的受限空间内, 聚苯乙烯的生成和性质也会发生明显变化<sup>[6]</sup>. 本文以有序二氧化硅胶体晶为模板, 在其空间内进行间规聚苯乙烯的合成研究, 重点考察了反应的可行性及其产物的形态, 为研究聚合物在亚微米空间的受限形成和分子链结构奠定了基础.

## 1 实验部分

1.1 材料的制备 通过碱性水解四乙氧基原硅酸酯制得单分散二氧化硅分散体系<sup>[7]</sup>, 于室温自然干燥形成有序结构, 即二氧化硅胶体晶模板. 为了增加模板的强度及微球间的连通性, 在 400 °C 下高温烧结 2 h, 促使球形粒子间成颈. 将处理过的模板置于 50 mL 两口烧瓶中, 在 120 °C 下用氩气抽排 3 次, 然后冷却到室温. 在氩气保护下加入催化剂三(二苯甲酰甲烷)-苯氧基钛[(dbm)<sub>3</sub>Ti(Oph)]<sub>3</sub>. 用真空泵抽出氩气后, 用注射器注入已干燥除氧的苯乙烯和甲基铝氧烷(MAO), 由于压差作用及模板中的毛细管力作用, 单体和催化剂很快进入模板孔隙中, 超声分散 30 min 后, 在 60 °C 下反应 48 h. 用 10% 盐酸乙醇溶液终止反应, 水洗多次, 于 80 °C 真空干燥除去残余单体, 得到二氧化硅/间规聚苯乙烯复合物. 用 40% 的氢氟酸将二氧化硅模板除去, 反复水洗干燥, 即得间规聚苯乙烯有序孔材料.

1.2 表征 用 Hitachi (S-530) 型扫描电子显微镜观察无机模板及孔材料断口形貌. 用 Perkin-Elmer 2000 FTIR 红外光谱仪对所制得的复合物及孔材料进行表征. 用 Perkin-Elmer DSC-7 以 10 °C/min 扫描, 测定熔点及结晶温度.

## 2 结果与讨论

2.1 SEM 观察结果 图 1(A) 为二氧化硅模板的断口形态, 单分散二氧化硅小球有序排列, 这与模板因 Bragg 衍射呈现鲜艳颜色的实验结果是一致的. 图 1(B) 为聚苯乙烯有序孔材料的断口形态, 可见除掉模板后留下的微孔尺寸均匀, 且呈空间有序排布结构, 与图 1(A) 中模板的有序堆积排布结构一致. 同时, 模板微球粒径为 260 nm, 而聚苯乙烯孔径约为 220 nm 左右, 这是由于样品在去除模板后, 受限的聚苯乙烯高分子链弹性收缩造成的<sup>[6]</sup>.

收稿日期: 2001-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20023003)资助

联系人简介: 杨振忠(1968 年出生), 男, 副研究员, 从事介观尺度有序材料的制备和功能分散体系研究. E-mail: yangz@ppkas.ri-

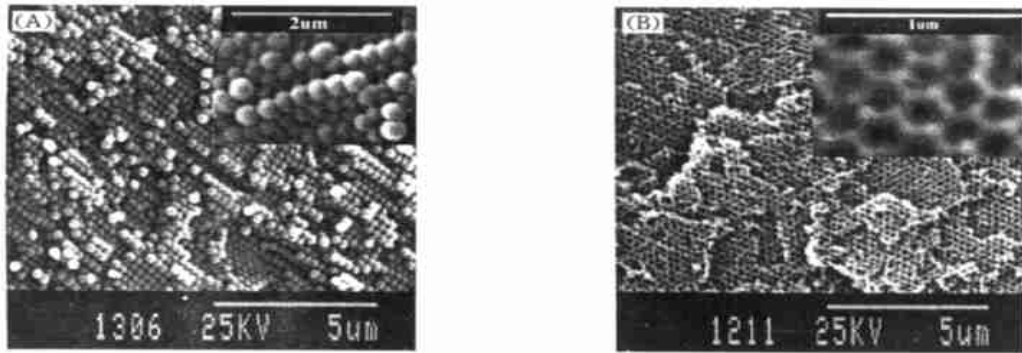


Fig 1 SEM images of the ordered samples

(A) Silica templates; (B) Macroporous syndiotactic polystyrene

2.2 红外谱图 图2为二氧化硅模板(谱线*a*)、二氧化硅/间规聚苯乙烯复合物(谱线*b*)和间规聚苯乙烯有序孔(谱线*c*)的红外光谱。由图2可见,谱线*b*中除了与谱线*a*对应的 $465$ 、 $800$ 和 $1100\text{ cm}^{-1}$ 附近二氧化硅的特征吸收峰外,同时也在 $700$ 、 $1500$ 和 $3000\text{ cm}^{-1}$ 附近出现,聚苯乙烯的特征吸收峰,进一步证实了模板中实现了苯乙烯的聚合反应。谱线*c*中只出现聚苯乙烯的特征吸收峰,未发现二氧化硅特征吸收峰,说明复合物中的二氧化硅已被全部除掉。

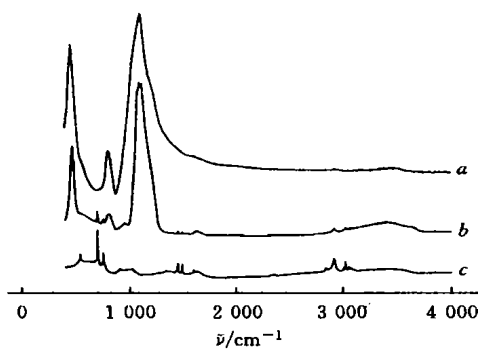


Fig 2 FTIR spectra of the ordered samples

a Silica template;  
b Silica/syndiotactic polystyrene composite;  
c macroporous syndiotactic polystyrene

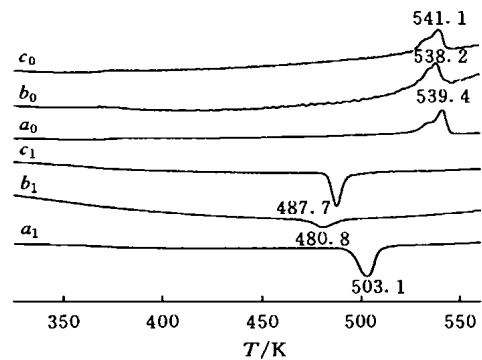


Fig 3 DSC curves of the ordered samples

a Syndiotactic polystyrene polymerized outside the template;  
b Silica/syndiotactic polystyrene composite;  
c porous syndiotactic polystyrene

2.3 示差扫描量热分析 图3为3个样品的示差扫描量热分析结果,标记0为升温扫描曲线,标记1为降温曲线。 $a_0$ 与 $c_0$ 对比,峰型基本相同,均在低温区有个肩峰,这意味着除了大量的 $\alpha$ 晶型外,还存在少量的 $\beta$ 晶型,这与标准的间规聚苯乙烯的DSC结果是一致的。同时,有序孔聚苯乙烯的熔点较本体的略高。对比 $b_0$ 与 $c_0$ 可见,模板的存在与否对间规聚苯乙烯有序孔材料的熔点影响不大,所以间规聚苯乙烯有序孔材料的特性是固有的,并不因为模板的存在而存在。考察降温曲线可见,本体间规聚苯乙烯的结晶温度( $a_1$ )远远高于受限空间内的间规聚苯乙烯的结晶温度( $b_1$ ,  $c_1$ )。 $b_1$ 与 $c_1$ 相比,有序孔材料的结晶温度略高,并且结晶峰更加尖锐,意味着模板的存在对聚苯乙烯的结晶有一定的影响。 $a_1$ 与 $c_1$ 对比,有序间规聚苯乙烯孔材料的结晶温度远小于本体间规聚苯乙烯的结晶温度,这再一次说明间规聚苯乙烯孔材料的特性是特有的。

综上所述,本文以二氧化硅胶体晶为模板,制备了间规聚苯乙烯有序孔材料,并由扫描电子显微镜结果得到证实。傅里叶红外光谱表明,有序孔内不含有二氧化硅。示差扫描量热结果证明在有序模板内生成的间规聚苯乙烯有别于本体聚合物,其特性是有序间规聚苯乙烯固有的,不是模板的填充作用所致。有关深入研究间规聚苯乙烯分子量及其分布、立构规整性等微观结构特异性及其对受限空间的依赖性的工作正在进行中。

## 参 考 文 献

- 1 Kageyama K., Tanazuwa J., Aida T. . Science[J], 1999, **285**: 2 113—2 115
- 2 Ishihara N., Seimiya T., Kuramoto M. *et al.* Macromolecules[J], 1986, **19**(9): 2 464—2 465
- 3 ZHU Fang-Ming(祝方明), HUANG Qi-Gu(黄启谷), LIN Shang-An(林尚安) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(7): 1 156—1 158
- 4 CHEN Rui(陈蕊), WU Qing(伍青), ZHU Fang-Ming(祝方明) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(10): 1 593—1 597
- 5 YAN Wei-Dong(阎卫东), FENG Ru(冯茹), ZHOU Nai(周霁) *et al.* Chin. J. Catal (催化学报)[J], 1999, **20**(6): 671—674
- 6 RONG Jian-Hua(容建华), YANG Zhen-Zhong(杨振忠), QI Kai(齐凯) *et al.* Chinese Sci Bull (科学通报)[J], 2000, **45**(15): 1 627—1 630
- 7 Stober W., Fink A., Bohn E. J. Colloid & Interface Science[J], 1968, **26**: 62—69

## Template-synthesis of Ordered Macroporous Syndiotactic Polystyrene Using Silica Colloidal Crystals

YAN Wei-Dong<sup>1</sup>, LI Dian<sup>2,3</sup>, RONG Jian-Hua<sup>2</sup>, YANG Zhen-Zhong<sup>2\*</sup>

(1. Institute of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

3. Department of Petrochemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Qiqihar 151400, China)

**Abstract** A rigid silica colloidal crystal template was formed by self-assembly of the monodispersed silica dispersion prepared according to Stober method. Within the interstitial void of the template,  $\beta$ -diketonate titanium complexes[(dbm)<sub>2</sub>Ti(OPh)<sub>2</sub>MAO] catalyzed polymerization of styrene was carried out to form syndiotactic polystyrene (sPS)/silica composites. The titled ordered macroporous syndiotactic polystyrene was achieved by chemical decomposition of the silica template with concentrated aqueous hydrofluoric acid, which was confirmed by SEM results. FTIR spectra indicated that all silica was removed from the composites in this study. DSC revealed that the as-prepared macroporous sPS was significantly different from the bulk one, and the unique properties were inherent rather than from the enforcement effect by the silica template. Further investigation concerning the inherent microstructures about the molecular weight and its distribution, tacticity of the styrene *etc.* and their dependence on the confinement is in progress.

**Keywords** Template synthesis; Syndiotactic polystyrene; Ordered macroporous materials

(Ed: W, H, X, L)