

无机盐对聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 互通多孔材料的结构调控

王宇飞¹ 贾云祯² 秦亚琼² 郑丽萍¹ 李维实³ 杨 松^{2*}

(1. 郑州工程技术学院化工食品学院, 郑州 450044; 2. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州 450001;
3. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘 要 实现聚甲基丙烯酸缩水甘油酯互通多孔材料的结构调控, 包括增加多孔材料的比表面积和调节孔径的大小, 一直是聚合物材料研究的热点之一。采用高内相乳液模板法合成聚甲基丙烯酸缩水甘油酯互通多孔材料, 通过扫描电子显微镜、氮气吸附脱附仪和压汞仪等对材料的结构进行了表征, 研究了氯化钙(CaCl_2)、氯化钠(NaCl)和硫酸镁(MgSO_4) 3 种无机盐的类型及用量对聚甲基丙烯酸缩水甘油酯互通多孔材料比表面积、泡孔、窗孔及毛孔孔径的影响。结果表明: 与采用二价无机盐 CaCl_2 和 MgSO_4 比较而言, 采用一价无机盐 NaCl 制备的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯互通多孔材料具有较大的比表面积、较小泡孔、窗孔和毛孔孔径; 随着无机盐用量的增加, 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯互通多孔材料的比表面积逐渐增大, 而泡孔、窗孔和毛孔孔径逐渐减小。

关键词 高内相乳液聚合, 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯, 无机盐, 互通多孔材料, 结构调控

Interconnected porous poly (glycidyl methacrylate) material: microstructure modification by inorganic salt

Wang Yufei¹ Jia Yunzhen² Qin Yaqiong² Zheng Liping¹ Li Weishi³ Yang Song²

(1. School of Chemical Engineering and Food Science, Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450044; 2. Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001;
3. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Control over the microstructure of porous poly (glycidyl methacrylate) (poly GMA) materials, including their specific surface area, pore type and size, has long been one of central research topics in polymer science. A series of porous poly GMA materials were prepared by high internal phase emulsion polymerization with different inorganic salts, including CaCl_2 , NaCl and MgSO_4 . The effect of these inorganic salts and their feeding amount on their microstructures were investigated in detail by scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption/desorption instruments and mercury intrusion porosimetry. It was found that: poly GMAs prepared with the univalent salt, NaCl , had a larger surface area and a smaller void, interconnect and pore size, as compared with those prepared with CaCl_2 or MgSO_4 bivalent salt. With the increase of inorganic salt feeding amount, the specific surface area of poly GMA gradually increased, while its void, interconnect and pore size gradually decreased.

Key words high internal phase emulsion polymerization, poly (glycidyl methacrylate), inorganic salt, interconnected porous material, microstructure modification

聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PolyGMA)互通多孔材料具有高孔隙率、大比表面积、低密度以及良好的物质输送能力等优点, 在吸附与分离、催化、分子识别、传感器、环境科学与生物组织工程等方面逐渐

引起人们的关注^[1-7]。PolyGMA 互通多孔材料中存在 3 种孔^[8]: (1) 由分散相模板形成的孔称之为“泡孔”(void), 孔径在几个微米至几十微米级之间; (2) 在两个相邻的泡孔之间形成的孔称为“窗孔”

基金项目: 国家自然科学基金项目(51003122); 郑州烟草研究院院长基金项目(332016CA0210); 河南省科技开放合作计划(172106000067); 河南省高校青年骨干教师资助计划(2013GGJS-297)

作者简介: 王宇飞(1979-), 男, 硕士、副教授, 从事高分子材料合成研究。

联系人: 杨松(1980-), 男, 博士, 高级工程师, 从事高分子材料应用研究。

(window), 孔径在亚微米级至几个微米级范围内; (3) 在连续相单体中添加致孔剂后泡孔壁上形成的孔称为“毛孔”(pore), 孔径为纳米级, 使材料的表面积因毛孔的存在而大幅度增加。针对后续的应用条件, 如何实现 3 种孔孔径的调控一直是聚合物材料研究热点之一。

目前, 聚合物多孔材料的制备方法主要有气体发泡法^[9]、相分离法^[10]、原位聚合法^[11]和乳液模板法等^[12-15]。其中, 高内相乳液模板法是指将分散相体积分数在 74% 以上的高内相乳液中的连续相作为聚合相, 在一定温度下进行聚合反应, 聚合结束后经洗涤干燥得到多孔结构聚合物材料的一种制备方法^[16-17]。与其他多孔材料的制备方法(如气体发泡法、相分离法等)相比, 高内相乳液模板法比乳液模板法具有可以精确控制孔及通道直径和分布的特点, 且孔与孔之间还可以互通, 对多孔材料在分子识别、生物组织工程等方面的应用非常有利^[18]。

在采用高内相乳液模板法制备多孔材料的过程中, 存在着两种影响乳液稳定性的因素, Ostwald 熟化效应和聚并效应^[19]。在高内相乳液水相中加入无机盐, 一方面可以降低水相在油相中的溶解度, 从而抑制液滴之间的聚并, 另一方面可以增加渗透压, 抑制 Ostwald 熟化效应。因此, 本研究选取氯化钙(CaCl_2)、氯化钠(NaCl)和硫酸镁(MgSO_4)三种常见无机盐, 研究了其类型及用量对 PolyGMA 多孔材料比表面积及泡孔、窗孔、毛孔孔径的影响, 为 PolyGMA 互通多孔材料的结构调控提供指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; CaCl_2 , 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; NaCl , 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; MgSO_4 , 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 过硫酸钾, 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; 二乙烯基苯, 分析纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司, 使用前通过碱性氧化铝柱除去阻聚剂; 三聚甘油单硬脂酸酯, 郑州市奥斯特食品有限公司; 甲苯, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 异丙醇, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

比表面及孔径分析仪(Tristar 3020 型), 美国 Micromeritics 公司; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F 型), 日本 JEOL 公司; 全自动 Autopore IV 9500 压汞仪, 美国 Micromeritics 公司。

1.2 实验过程

将不同种类和用量的无机盐和质量分数为 0.5% 过硫酸钾溶于水, 然后在高速搅拌下加入由 GMA、二乙烯基苯、甲苯和三聚甘油单硬脂酸酯组成的油相中, 高速搅拌 1h, 随后将其放入 50~60℃ 烘箱中, 反应 24h, 将所得固体产物分别用水和异丙醇抽提 24h, 在真空烘箱中干燥得到 PolyGMA 互通多孔材料。

1.3 测试与表征

采用 JEOL JSM-6700 场发射扫描电子显微镜对材料的形貌进行观察, 加速电压为 30kV, 泡孔孔径由下述公式获得: $R = 2r/\sqrt{3}$, 其中 r 为根据 SEM 图测得的泡孔半径, R 为实际泡孔半径^[20]。采用 Tristar 3020 比表面及孔径分析仪在 77K 温度下进行 N_2 吸附-脱附实验, 获得材料的比表面积和毛孔孔径; 采用全自动 Autopore IV 9500 压汞仪测试材料的窗孔孔径。

2 结果与讨论

2.1 无机盐类型的影响

实验选取 CaCl_2 、 NaCl 和 MgSO_4 3 种常见无机盐, 重点研究了无机盐类型对 PolyGMA 多孔材料比表面积、泡孔、窗孔和毛孔孔径的影响。图 1 是采用不同无机盐(无机盐用量均为 1.0g)制备的 PolyGMA 多孔材料的 SEM 图。由图可知, 3 组 PolyGMA 多孔材料均已形成了互通多孔的结构, 泡孔孔径和窗孔孔径均在微米级。对比 3 组 SEM 图可明显观察到, 采用不同无机盐制备的 PolyGMA 多孔材料泡孔孔径明显不同, 这表明在该材料制备过程中, 无机盐种类对其泡孔孔径影响较大。统计结果表明, 采用 NaCl 作为无机盐时, 泡孔孔径为 $3.52\mu\text{m}$; 采用 MgSO_4 时, 泡孔孔径为 $3.60\mu\text{m}$; 采用 CaCl_2 时, 泡孔孔径为 $4.44\mu\text{m}$ 。采用 CaCl_2 时, 泡孔孔径大幅增加, 可能是由于使用的乳化剂中含有酯基, 碳氧双键与 Ca^{2+} 产生了一定的络合作用, 导致乳化剂稳定油水界面的能力减弱, 在同样的乳化剂用量下, 可以稳定的油水界面面积变小, 从而导致泡孔孔径变大。而采用 NaCl 作为无机盐时, 不会降低乳化剂的乳化能力, 同样的乳化剂用量下, 可以稳定更大的油水界面面积, 从而导致泡孔孔径较小。采用 MgSO_4 作为无机盐时, Mg^{2+} 与乳化剂中的羧基也有一定的络合作用, 但络合能力小于 Ca^{2+} , 因此最终泡孔孔径介于 CaCl_2 和 NaCl 之间。

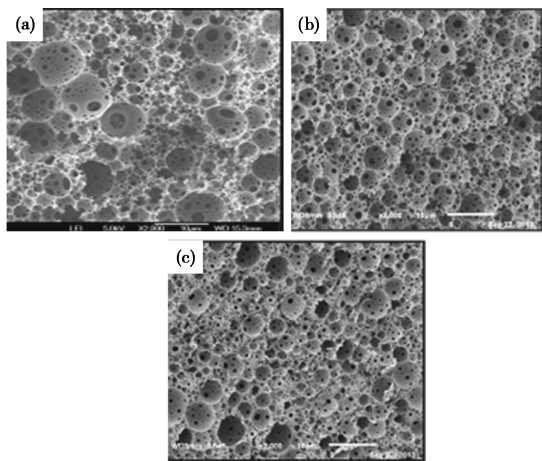


图 1 不同无机盐类型 PolyGMA 的 SEM 图
[(a)CaCl₂; (b)NaCl; (c)MgSO₄]

对比 3 组 PolyGMA 多孔材料的 N₂ 吸附-脱附曲线(图 2)可知,采用不同无机盐制备的 PolyGMA 多孔材料的吸附等温线形态基本一致,吸附曲线与脱附曲线均在相对压力(p/p_0)=0.85 左右出现吸附量突越。根据吸附等温线的 BET 分类方法, PolyGMA 多孔材料的吸附等温线均为Ⅲ型吸附等温线,其表面发生了多分子层吸附,因此,曲线后半段急剧上升时,吸附由单分子层向多分子层过渡,并形成空隙内的毛细凝聚现象。以上结果初步表明材料中含有一定量的纳米级毛孔。依据 BET 理论分析 N₂ 吸附-脱附数据,可以获得不同多孔材料的 BET 比表面积分别为 87.3m²/g(CaCl₂),98.2m²/g(MgSO₄),130.0m²/g(NaCl)。通过 BJH 理论可以计算出多孔材料的毛孔孔径,分别为 18.2nm(CaCl₂),15.2nm(MgSO₄)和 10.8nm(NaCl)。

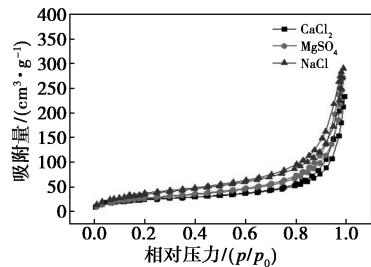


图 2 不同无机盐所制 PolyGMA 的 N₂ 吸附-脱附曲线

从表 1 结果看出,采用 NaCl 时比表面积最大, CaCl₂ 的比表面积最小。这与乳化剂中酯基中的碳氧双键与 Ca²⁺ 离子的络合也有关,乳化剂的乳化能力减弱,导致水相进入油相的可能性增大,相分离发生较早,从而导致毛孔孔径增大,比表面积减小。

表 1 不同无机盐所制 PolyGMA 的比表面积、泡孔、窗孔及毛孔孔径

无机盐类型	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	泡孔孔径/ μm	窗孔孔径/ μm	毛孔孔径/ nm
CaCl ₂	87.3	4.44	1.42	18.2
MgSO ₄	98.2	3.60	0.99	15.2
NaCl	130.0	3.52	0.92	10.8

结合压汞仪测试所得 PolyGMA 多孔材料的窗孔孔径分布曲线(图 3)可知,采用 CaCl₂、MgSO₄ 和 NaCl 作为无机盐时,制备的 PolyGMA 多孔材料的窗孔孔径分别为 1.42,0.99,0.92μm。根据相关文献报道^[21],窗孔的形成是在聚合过程中液滴接触的地方体积收缩所导致的。Cameron 等^[22]用冷冻扫描显微镜观察了苯乙烯和二乙烯基苯的高内相乳液在不同聚合时间得到的样品形貌,研究发现窗孔形成时间在 2~2.5h,这和苯乙烯、二乙烯基苯本体聚合时发生凝胶化的时间是一致的,因此认为窗孔的形成主要是单体在聚合时的“体积收缩”效应引起的^[21]。采用 CaCl₂ 作为无机盐时,互通多孔材料的窗孔孔径较大,其原因可能是 CaCl₂ 与乳化剂酯基碳氧双键之间产生了一定的络合作用,油水界面膜的厚度变薄所导致的。

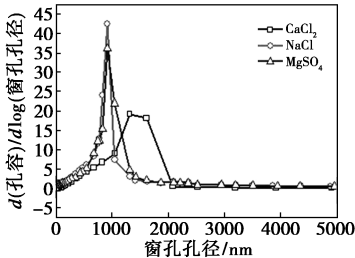


图 3 不同无机盐所制 PolyGMA 的窗孔孔径分布曲线

从以上实验结果可知,无机盐类型对 PolyGMA 多孔材料的内部微观结构具有较大影响。采用一价无机盐 NaCl 时,制备的 PolyGMA 多孔材料比表面积较大,泡孔和窗孔孔径较小,窗孔孔径分布范围较窄。相对而言,当采用 CaCl₂ 作为无机盐时,多孔材料的比表面积减小,泡孔和窗孔孔径变大。因此,通过选择无机盐,可实现对 PolyGMA 多孔材料结构的调控。

2.2 无机盐用量的影响

在高内相的水相中加入无机盐可以抑制影响乳液稳定性的聚并效应和 Ostwald 熟化效应。因此,接下来考察 CaCl₂ 用量对 PolyGMA 多孔材料结构的影响。

图 4 为采用不同用量 CaCl_2 制备的 PolyGMA 多孔材料 SEM 图。对比 3 组 SEM 图可观察到, 3 组 PolyGMA 多孔材料呈现出大小和密集程度不同的孔洞, 这表明在该类材料的制备过程中, 无机盐用量对材料泡孔结构存在一定影响。从图可知, 随着 CaCl_2 用量的增加, 泡孔孔径逐步减小, 从 0.5 g 时的 $4.44\mu\text{m}$ 减少至 2 g 时的 $4.21\mu\text{m}$ 。其原因是无机盐用量的增加, 可以更有效地抑制液滴之间的聚并和 Ostwald 熟化效应。

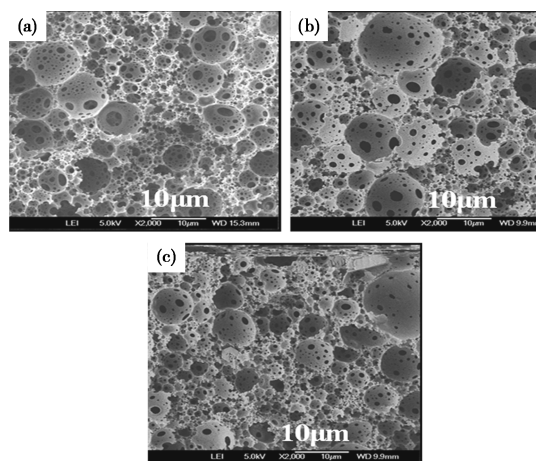


图 4 不同无机盐用量 PolyGMA 的 SEM 图
[(a) 0.5 g; (b) 1 g; (c) 2.0 g]

通过测定不同多孔材料的 N_2 吸附-脱附能力 (图 5), 深入考察了 CaCl_2 用量对多孔材料微观结构的影响。依据 BET 理论分析 N_2 吸附-脱附数据, 获得不同多孔材料的 BET 比表面积分别为 $87.3\text{m}^2/\text{g}$ (0.5 g), $102.4\text{m}^2/\text{g}$ (1 g), $117.6\text{m}^2/\text{g}$ (2 g)。通过 BJH 理论可以计算出多孔材料的毛孔孔径, 如表 2 所示, 分别为 18.2nm (0.5 g)、 13.6nm (1 g) 和 13.4nm (2 g)。结果表明, 随着无机盐用量的增加, 多孔材料比表面积逐步增加, 毛孔孔径逐步减小。这是由于随着无机盐用量的增加, 可大幅度降低水相在油相中的溶解度, 抑制了单位聚合时相分离的发生, 从而导致毛孔孔径减小, 比表面积增大。

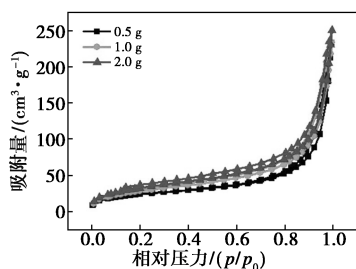


图 5 不同无机盐用量 PolyGMA 的 N_2 吸附-脱附曲线

表 2 不同无机盐用量 PolyGMA 的比表面积、泡孔、窗孔及毛孔孔径

无机盐 用量/g	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	泡孔孔径/ μm	窗孔孔径/ μm	毛孔孔径/ nm
0.5	87.3	4.44	1.42	18.2
1.0	102.4	4.35	1.14	13.6
2.0	117.6	4.21	1.05	13.4

图 6 为压汞仪测试不同无机盐制备的 PolyGMA 多孔材料的窗孔孔径分布曲线。结果表明, 随着无机盐用量的增加, 窗孔孔径逐步减小, 其原因可能是随着无机盐用量的增加, 抑制了水相在油相中的溶解度, 抑制了水相向油相中的迁移, 增加了界面的厚度, 从而减小了单体在聚合时的收缩。

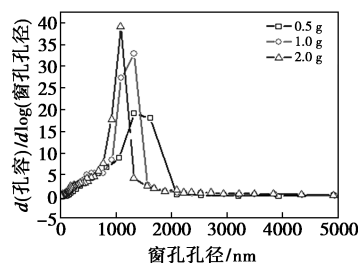


图 6 不同无机盐用量 PolyGMA 的窗孔孔径分布曲线

综合上述分析可知, 无机盐用量对聚合物多孔材料的微观结构, 如比表面积、泡孔、窗孔和毛孔孔径等起关键影响作用。随着无机盐用量的增加, polyGMA 多孔材料的比表面积逐渐增大, 而泡孔、窗孔和毛孔孔径逐渐减小, 其原因可能是由于无机盐用量增大后, 降低了水相在油相中的溶解度, 同时也增加了小液滴的渗透压, 抑制了水相分散相向油相连续相的转移。

3 结论

以高内相乳液为模板制备了 PolyGMA 互通多孔材料, 研究了 CaCl_2 、 NaCl 和 MgSO_4 3 种无机盐及无机盐用量对 PolyGMA 多孔材料比表面积、泡孔、窗孔和毛孔孔径的影响, 主要结论如下:

(1) 与采用二价无机盐 CaCl_2 和 MgSO_4 相比, 采用一价无机盐 NaCl 制备的 PolyGMA 多孔材料具有较大的比表面积, 较小泡孔、窗孔和毛孔孔径。这可能是由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与乳化剂中酯基上的碳氧双键发生了络合作用, 减弱了乳化剂的乳化能力。

(2) 随着无机盐用量的增加, PolyGMA 多孔材料的比表面积逐渐增大, 而泡孔、窗孔和毛孔孔径逐

渐减小,这主要归因于无机盐用量增大后,降低了水相在油相中的溶解度,同时也增加了小液滴的渗透压,抑制了水相分散相向油相连续相的转移。

(3)通过调整无机盐的类型和用量可对 PolyG-MA 多孔材料的微观结构进行调控。因此,在实际生产过程中,应该善于利用无机盐的选取类型以及用量,从而得到改进以及所需结构的聚合物互通多孔材料。

参考文献

- [1] Zhang H F, Cooper A I. Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials[J]. *Soft Matter*, 2005, 1: 107-113.
- [2] 刘华蓉,胡欣,杨松,等.聚合物互通多孔材料的乳液模板法制备及其功能化研究[J]. *化学进展*, 2009, 21(4): 672-676.
- [3] Krajnc P, Leber N, Štefanec D, et al. Preparation and characterization of poly(high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1065(1): 69-73.
- [4] 杨松,聂聪,孙学辉,等.聚甲基丙烯酸缩水甘油酯互通多孔材料选择性降低卷烟烟气中的苯酚[J]. *烟草科技*, 2012(8): 47-51.
- [5] Jones M C, Gao H, Leroux J C. Reverse polymeric micelles for pharmaceutical applications[J]. *Journal of Controlled Release*, 2008, 132(3): 208-215.
- [6] Gao H, Elsbahy M, Giger E V, et al. Aminated linear and star-shape poly (glycerol methacrylate)s: synthesis and self-assembling properties[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(4): 889-895.
- [7] Hui G, Ma Y, Lu X, et al. PH-Responsive nano-assemblies of amino poly (glycerol methacrylate) [J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(6): 1232-1239.
- [8] Barbetta A, Dentini M, Leandri L, et al. Synthesis and characterization of porous glycidylmethacrylate-divinylbenzene monoliths using the high internal phase emulsion approach[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2009, 69(9): 724-736.
- [9] Gong P J, Taniguchi T, Ohshima M. Nanoporous structure of the cell walls of polycarbonate foams[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(6): 2605-2617.
- [10] Okada K, Nandi M, Maruyama J, et al. Fabrication of mesoporous polymer monolith: a template-free approach[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(26): 7422-7424.
- [11] Pérez-García M G, Carranza A, Puig J E, et al. Porous monoliths synthesized via polymerization of styrene and divinyl benzene in nonaqueous deep-eutectic solvent-based HIPEs[J]. *RSC advances*, 2015(5): 23255-23260.
- [12] Zhang X Q, Du Z J, Zou W, et al. A porous elastomeric polyurethane monolith synthesized by concentrated emulsion templating and its pressure-sensitive conductive property[J]. *RSC Advances*, 2015, (5): 65890-65896.
- [13] 常海涛,鲁在君,高内相比乳液模板法合成多孔材料的研究进展[J]. *化学通报*, 2007, 70(11): 829-833.
- [14] Cameron N R. High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers[J]. *Polymer*, 2005, 46: 1439-1449.
- [15] Zhao C, Danish E, Cameron N R, et al. Emulsion-templated porous materials (PolyHIPEs) for selective ion and molecular recognition and transport: applications in electrochemical sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17: 2446-2453.
- [16] Silberstein M S. PolyHIPEs: recent advance in emulsion-templated porous polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39: 199-234.
- [17] Kimmins S D, Cameron N R. Functional porous polymers by emulsion templating: recent advances[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21: 211-225.
- [18] 官成兰,孙争光,陈博,等.有机硅交联剂对硅树脂/聚苯乙烯多孔复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(1): 77-83.
- [19] 杨松,杨军,曾来,等.聚甲基丙烯酸缩水甘油酯互通多孔材料的制备及形貌调控[C]//2013年全国高分子学术论文报告会论文摘要集.上海[出版者不详], 2013: 398.
- [20] And A B, Cameron N R. Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: three-Component surfactant system[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(9): 3188-3201.
- [21] Williams J M, Wroblewski D A. Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene[J]. *Langmuir*, 1988, 4(3): 656-662.
- [22] Cameron N R, Sherrington D C, Albiston L, et al. Study of the formation of the open-cellular morphology of poly (styrene/divinylbenzene) polyHIPE materials by cryo-SEM[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1996, 274(6): 592-595.

收稿日期: 2017-12-21

修稿日期: 2018-04-27