

研究简报

粉末状聚苯乙烯气凝胶的结构调控及其液相吸附性能初探

蔡力锋¹, 许 静², 许鸿基², 徐 飞², 梁业如², 郑冰娜^{2*}, 符若文², 吴丁财^{2*}

- (1. 莆田学院环境与生物工程学院, 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 莆田 351100;
2. 中山大学化学学院, 材料科学研究所, 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广州 510275)

摘要:在成功合成粉末状聚苯乙烯气凝胶(PPA)的基础上,详细研究了高分子纳米球构筑单元的结构和Friedel-Crafts超交联条件对PPA纳米结构的影响,初步考察了PPA对甲基红和亚甲基蓝的液相吸附性能。实验结果表明,PPA呈现三维纳米网络结构,其纳米球网络单元粒径约为30nm,且纳米球之间的堆叠形成大孔和中孔,从而具有独特的微孔-中孔-大孔层次化分布的孔结构特征。通过控制反应条件,其BET比表面积和总孔容可分别在 $201\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}\sim 702\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.16\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\sim 1.29\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内调控。PPA自身较强的疏水性和丰富的孔隙结构赋予其对正辛烷中的甲基红和水溶液中的亚甲基蓝良好的吸附性能。

关键词:粉末状聚苯乙烯气凝胶;层次孔;结构调控;液相吸附

近年来,随着现代工业的发展,染料在印染、纺织、药品、食品和化妆品等行业得到了广泛应用。据统计,目前我国染料的年产量达到15万吨,其中每年约有2000~3000t染料会直接随着工业废液排入环境,由于废液中染料成分复杂,且生物降解性差,如何脱除废液中的染料成为当前环保领域的重要课题^[1~3]。目前,处理染料废液的方法主要包括化学法、生化法和物理化学法。其中,物理化学法中的吸附法因方法简单易行,能去除难生物降解的污染物,成为染料废液处理的主要方法^[4~7]。研究表明,采用吸附法消除染料废液对环境的不利影响,选择合适的吸附剂是关键。衡量该类吸附剂的指标主要有比表面积、孔结构和表面化学性质。一般吸附剂的比表面积和孔隙率越大,与吸附介质及吸附对象的化学性质越接近,其吸附性能越好^[8]。有机气凝胶是由球状纳米粒子相互连接成的轻质纳米多孔材料,其纳米颗粒单元在三维空间相互堆叠形成了大量的中孔和大孔。因此,设计和制备新型有机气凝胶,阐明其纳米结构调控规律,并进一步研究其液相吸附性能,具有重要的科学意义和应用价值。

最近,作者以单分散性高、球形度好的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(PSDVB)纳米球作为构筑单元,利用Friedel-Crafts超交联法,合成出具有单分散微孔纳米球网络单元的粉末状聚苯乙烯气凝胶(Powdery polystyrene aerogel, PPA)(见图1),由于其具有独特的微孔-中孔-大孔呈层次化分布的孔结构特征,且兼具了各层次纳米孔道结构的优点,从而显示出较好的协同效应,非常有利于材料性能的提高^[9]。然而,该类新材料的液相吸附性能及其潜在的染料废液处理应用研究还有待探索。为此,本文在成功制备PPA的基础上,详细研究了PPA的构筑单元(即PSDVB纳米球)结构及超交联反应条件对PPA纳米结构的影响,揭示了PPA制备条件与结构形貌的关联性,进一步研究了PPA对正辛烷中的甲基红和水溶液中的亚甲基蓝的吸附性能。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.005

收稿:2017-12-13;修回:2018-02-15;

基金项目:国家自然科学基金(51372280, 51422307, U1601206),国家“万人计划”青年拔尖人才支持计划,广东省自然科学基金杰出青年基金(S2013050014408),国家重点基础研究发展计划项目(2014CB932402),聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室开放课题(PCFM-2015-01),福建省教育厅科技项目(JK2014043)以及福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室开放课题(PY17007)资助;

作者简介:蔡力锋和许静对本文贡献相等;蔡力锋(1979—),男,副教授,主要从事新型多孔高分子材料及其多孔炭材料研究;许静(1990—),女,硕士研究生;

* 通讯联系人, E-mail: wudc@mail.sysu.edu.cn; zhengbn87@163.com.

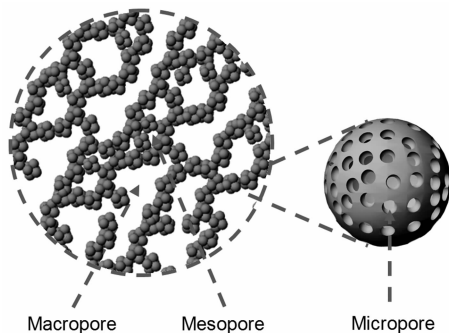


图 1 粉末状聚苯乙烯气凝胶的结构示意图

Figure 1 Schematic structure model of PPA

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯,二乙烯基苯,偶氮二异丁腈,聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(P123),均为分析纯,购于阿拉丁试剂公司。

S4800 扫描电镜(SEM,日本日立 Hitachi 公司),加速电压 10kV,加速电流 $10\mu\text{A}$;Zeta PALS 动态激光光散射仪(美国 Brookhaven 公司),测试温度 298K,入射角度 90° ,波长 532nm;EQUINOX 55 红外光谱仪(德国 Bruker 公司),KBr 压片法;ASAP2010 氮气吸附仪(美国 Micromeritics 公司),测试温度为 77K,最低进气量 $12\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,平衡时间 30s,采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算比表面积 S_{BET} ,根据相对压力为 0.99 下 N_2 吸附体积计算总孔容 V_{total} ,用 t-plot 法计算微孔孔容 V_{mic} 以及中/大孔表面积 S_{ext} ,用密度泛函理论(DFT)解析等温线,获得样品的全孔径分布曲线;DSA100 光学接触角测试仪(德国 Krüss 公司)。

1.2 实验过程

预交联聚苯乙烯纳米球(PSDVB):将 18.3g 的 P123 置于圆底三口烧瓶中完全溶解,通氮气除氧 30min,将 4g 苯乙烯(St)与 0.4g 二乙烯基苯(DVB)混合液逐滴加入烧瓶,搅拌升温至 70°C ,加入 0.04g 偶氮二异丁腈引发反应,氮气保护下回流反应 3h,乳液经破乳、干燥后得到 PSDVB 纳米球。

粉末状聚苯乙烯气凝胶(PPA):将 1g 上述 PSDVB 纳米球加入 60mL 无水四氯化碳中完全溶胀,加入 1.4g 无水三氯化铝,氮气保护下,搅拌回流,进行 Friedel-Crafts 超交联反应,产物经洗涤、干燥后得到 PPA 气凝胶。

液相吸附过程:分别配制 500mg/L 甲基红的正辛烷溶液和亚甲基蓝水溶液,分别取 20ml 溶液,加入 30mg 气凝胶进行液相吸附,通过数码相机记录溶液脱色过程。

2 结果与讨论

2.1 PPA 结构调控

本工作采用聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(P123)作为乳化剂,通过微乳液聚合制备了 PSDVB 纳米球。由图 2A 可见,通过控制 P123 在体系中的比例,可精确制备粒径为 36nm~215nm 的 PSDVB 纳米球,且其粒径分布窄($\text{PDI}=0.067\sim0.151$)。在进一步的超交联反应过程中,PSDVB 纳米球需要经过预先溶胀的过程,为防止 PSDVB 纳米球在溶胀过程中溶解,在微乳液聚合过程中还需加入二乙烯基苯(DVB)使 PSDVB 纳米球具有一定的预交联度。由图 2B 可见,在实验研究范围内,DVB 用量对 PSDVB 纳米球粒径影响不大。上述结果表明,通过控制 P123 和 DVB 用量,可以调控 PSDVB 纳米球的粒径和粒径分布,这也有利于后续聚苯乙烯气凝胶结构单元的精确构筑。

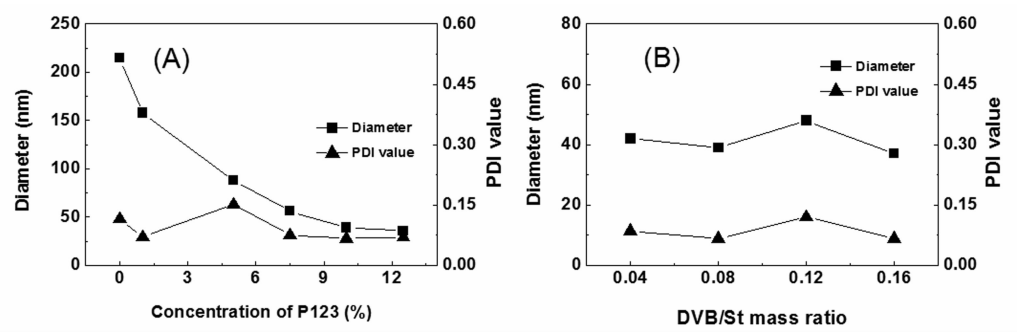


图 2 (A) P123 用量, (B) DVB 用量对 PSDVB 纳米球流体力学直径的影响
Figure 2 Effects of (A) P123 concentrations and (B) DVB concentration on the hydrodynamic diameters of PSDVB nanospheres

本工作进一步以流体力学直径为 39nm 的 PSDVB 纳米球进行超交联,制备粉末状聚苯乙烯气凝胶(PPA)。由图 3A 可见,PPA 呈现典型的三维纳米网络结构,其纳米球网络单元的粒径在 SEM 观察下约为 30nm,纳米微球之间的疏松堆叠和紧密堆叠分别形成大孔和中孔,且 PPA 宏观表现为棕褐色粉末。图 3B 的红外谱图在 1663cm^{-1} 处出现了明显的羰基峰,说明产物通过羰基实现超交联。我们进一步采用 N_2 吸附法对 PPA 孔结构进行表征。从图 3C 可以看出,等温线在低压区的吸附量逐渐上升,表明 PPA 具有微孔结构;在中压区出现滞后回线,这是由中孔的毛细凝聚产生,说明存在中孔;当相对压力接近 1 的时候,吸附量明显上升,且没有出现吸附平台,表明多孔聚合物中存在大孔^[10]。上述结果也从 DFT 孔径分布曲线(见图 3D)得到了证实:PPA 在 2nm 以下、2nm~50nm 及 50nm 以上有着明显的孔径分布,呈现微孔-中孔-大孔层次化结构特征。其 BET 比表面积为 $608\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其中微孔表面积为 $198\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,中/大孔表面积为 $410\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。上述结果表明,PSDVB 纳米球的分子链经过超交联后,其分子链间交联和缠结会形成大量的微孔,同时纳米构筑单元在各个方向上的相互堆叠会形成大量的中孔和大孔,这些微孔及中/大孔相互贯通,形成完整的层次孔体系。

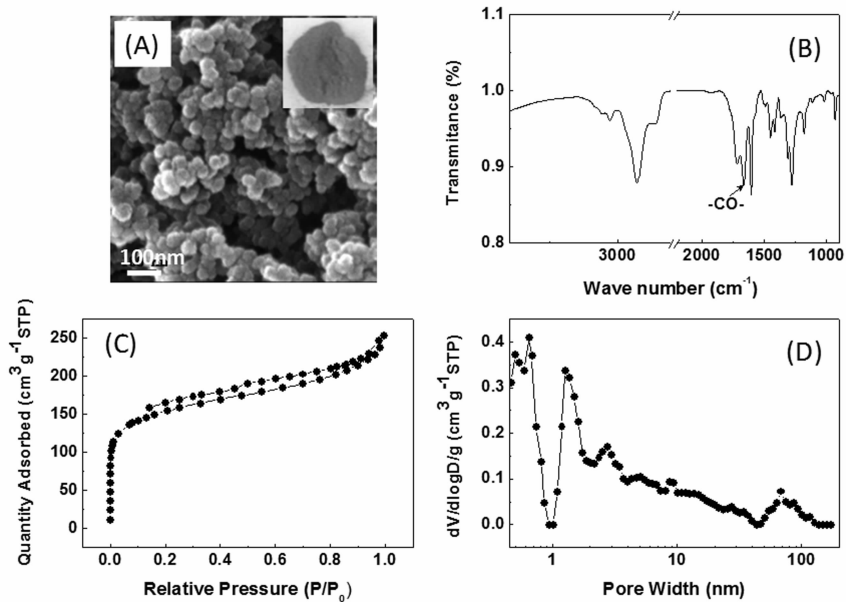


图 3 典型 PPA 的 (A) SEM 照片, 内置图为宏观照片, (B) 红外谱图, (C) N_2 吸附-脱附等温线, (D) DFT 孔径分布曲线
Figure 3 (A) SEM image, the inset is digital image, (B) FTIR spectra, (C) N_2 adsorption-desorption isotherm, and (D) DFT pore size distribution of typical PPA

在成功制备 PPA 的基础上,我们详细研究了 PSDVB 纳米球粒径、PSDVB 预交联度、超交联时间、超交联温度和催化剂用量对 PPA 纳米结构的影响。由图 4A 可见,降低 PSDVB 纳米球粒径有利于提高

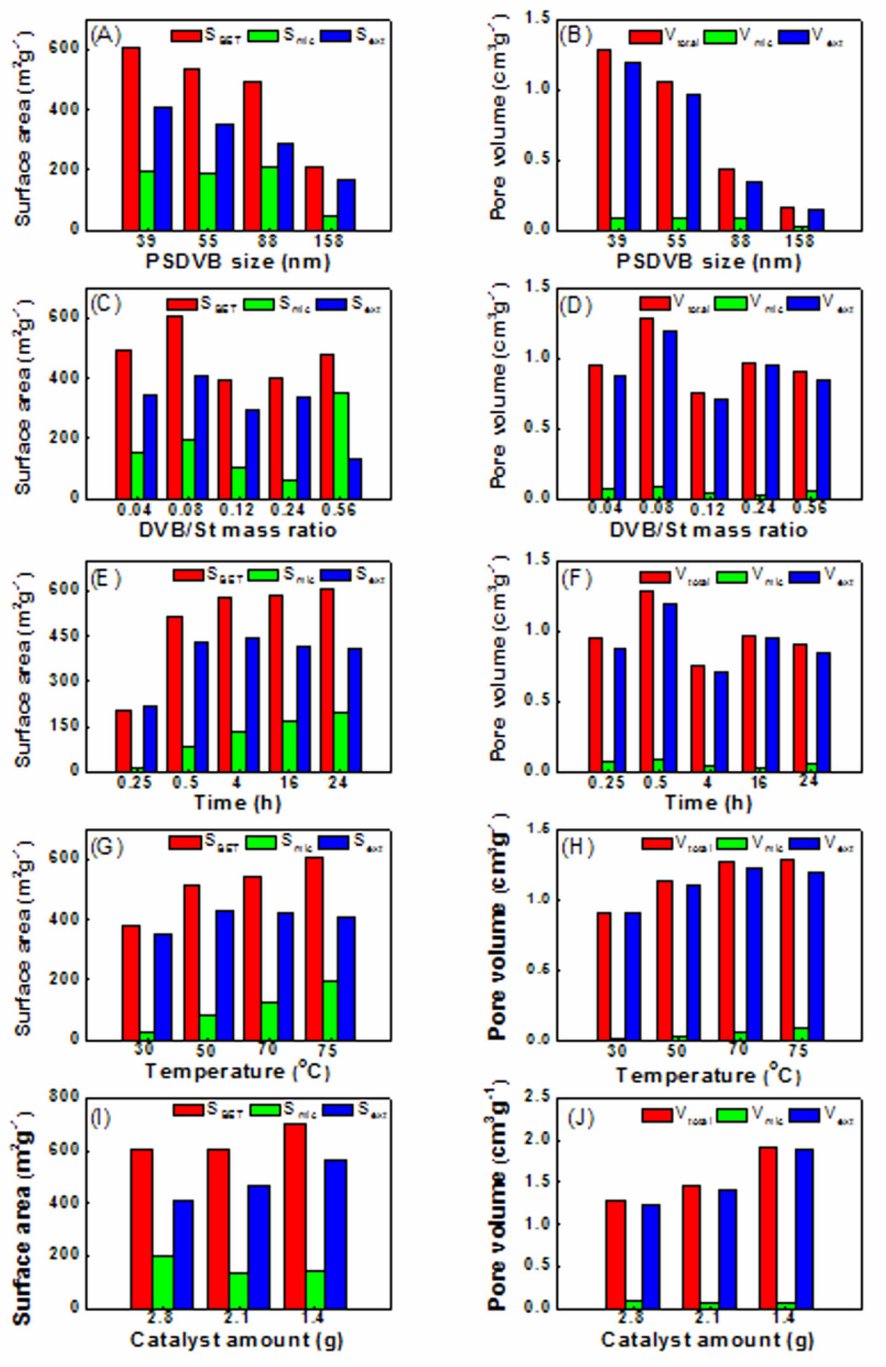


图 4 PSDVB 纳米球粒径对 PPA(A)比表面积和(B)孔容的影响;PSDVB 预交联度对 PPA(C)比表面积和(D)孔容的影响;超交联时间对 PPA(E)比表面积和(F)孔容的影响;超交联温度对 PPA(G)比表面积和(H)孔容的影响;催化剂用量对 PPA(I)比表面积和(J)孔容的影响

Figure 4 Effects of PSDVB nanosphere size on (A) specific surface area and (B) pore volume of PPA; effects of DVB/St mass ratio on (C) specific surface area and (D) pore volume of PPA; effects of crosslinking time on (E) specific surface area and (F) pore volume of PPA; effects of crosslinking temperature on (G) specific surface area and (H) pore volume of PPA; effects of catalyst amount on (I) specific surface area and (J) pore volume of PPA

PPA 比表面积,当粒径从 158nm 降低到 39nm,其 BET 比表面积从 $213\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $608\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其孔容也随着 PSDVB 粒径减小而增大(见图 4B)。本文通过改变 DVB/St 质量比调控 PSDVB 纳米球预交联度,由图 4C 和 4D 可见,当 DVB/St 质量比为 0.08 时,PPA 的比表面积和外部孔比表面积最高,可分别达到 $608\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $410\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其总孔容和外部孔孔容也达到最大值,分别为 $1.29\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.20\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,而当 DVB/St 为 0.56 时,PPA 的微孔比表面积最高,可达到 $349\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

我们进一步考察了超交联条件对 PPA 纳米结构的影响。由图 4E 和图 4F 可见,PPA 的 BET 比表面积和微孔表面积随着超交联时间的延长而逐渐增大,当超交联时间为 24h 时所得样品 BET 比表面积可达到 $608\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,总孔容可达 $1.29\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着超交联温度的提高,PPA 的 BET 比表面积和微孔比表面积分别从 30°C 时的 $377\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $26\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐增大到 75°C 时的 $608\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $198\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (见图 4G),总孔容和外部孔孔容也分别由 $0.91\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.90\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $1.29\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1.20\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (见图 4H)。当催化剂用量为 2.8g 时,其微孔比表面积达到最大值 $198\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其总孔容为 $1.29\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (见图 4I);当催化剂用量为 1.4g 时,其 BET 比表面积可达到 $702\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其外部孔孔容可达 $1.88\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (见图 4J)。上述结果表明,通过调控 PSDVB 纳米球结构和超交联条件可以定制 PPA 的孔结构。

2.2 PPA 的液相吸附性能

研究多孔材料的表面性质有助于选择合适的吸附对象。如图 5A 所示,对典型 PPA 进行水接触角测试,其接触角为 153° ,说明其具有较强的疏水性,有利于实现油性溶剂中的分散。为此,我们进一步研究了 PPA 在正辛烷中对甲基红小分子的吸附性能。如图 5B 所示,PPA 样品在溶液中可均匀分散,24h 后可以使甲基红溶液变为无色透明,说明基本实现了甲基红小分子的完全吸附。与粉末状气凝胶相比,尽管压制成块的 PPA 样品依然具有良好的亲油性,但其孔结构利用不充分,进而影响其吸附性能,24h 后无法使甲基红溶液脱色(见图 5C)。上述结果表明,PPA 由于具有粉末状态、良好的亲油性以及较高的比表面积,因而对溶解在油性溶剂正辛烷中的甲基红小分子展现出了良好的吸附性能,可作为一种潜在的油性溶剂净化材料。

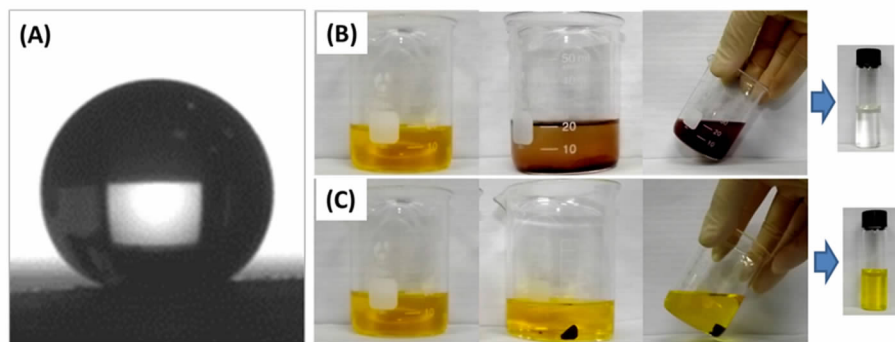


图5 (A)典型 PPA 的接触角;(B)PPA 和(C)块状 PPA 吸附正辛烷中甲基红的数码照片

Figure 5 (A) Contact angle of typical PPA; digital photos of the absorption of methyl red in octane by (B) PPA and (C) massive PPA

进一步地,我们研究了 PPA 对水中极性较低的有机染料小分子的吸附性能。如图 6 所示,在亚甲基蓝溶液中加入 PPA,由于其疏水性和低密度,PPA 粉末会浮于水面。随着静置时间增加,亚甲基蓝溶液颜色逐渐变淡,24 h 之后,亚甲基蓝溶液完全由蓝色变为无色,说明 PPA 有效吸附了水中的亚甲基蓝小分子。这一吸附性能主要归因于 PPA 较强的疏水性及其多孔性。当 PPA 被加入到水溶液中后,由于其与水分子强烈的排斥作用,无法通过吸附水分子来降低表面能,只能通过吸附与材料更相亲的有机小分子来达到平衡。利用这一吸附原理及特点,PPA 可作为一种易回收的静态净水材料。

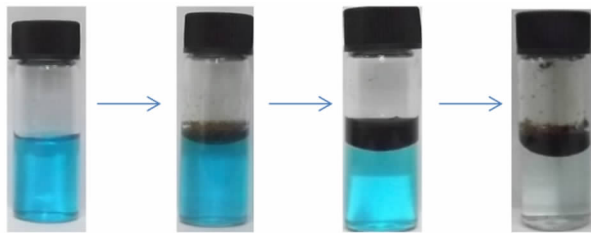


图 6 PPA 吸附水溶液中亚甲基蓝的数码照片

Figure 6 Digital Photos of the absorption of methylene blue by PPA in water

3 结论

本文在成功合成聚苯乙烯气凝胶(PPA)的基础上,详细研究了高分子纳米球构筑单元和超交联条件对 PPA 纳米结构的影响。结果表明,PPA 呈现三维纳米网络结构,其纳米球网络单元粒径约为 30nm,且纳米球之间的堆叠形成大孔和中孔,从而具有独特的微孔-中孔-大孔呈层次化分布的孔结构特征;通过控制反应条件,其比表面积和总孔容可分别在 $201\sim 702\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.16\sim 1.29\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内调控。PPA 具有较强的疏水性,接触角可达 153° ,其对油性溶剂正辛烷中的甲基红和水溶液中亚甲基蓝展现出了良好的吸附性能。

参考文献:

- [1] 方润,陈毅挺,吴华忠. 高分子通报, 2017, 2: 39~45.
- [2] Chandan K K, Manish B. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8 (8): 5526~5535.
- [3] Huang P, Kazlaucius A, Menzel R, Lin L. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9 (31): 26383~26391.
- [4] 蔡力锋,陈鹭义,王春丽,梁业如,符若文,吴丁财. 新型炭材料, 2015, 30(6): 560~565.
- [5] 蔡力锋,傅明连,陈鹭义,符若文,吴丁财. 新型炭材料, 2016, 31(30): 271~276.
- [6] Anup K S, Jaya P, Ramkrishna S, Prashant K, Soumen D, Tarasankar P. J Phys Chem C, 2016, 120 (38): 21580~21588.
- [7] Li D K, Li Q, Bai N N, Dong H Z, Mao D Y. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5 (6): 5598~5607.
- [8] 崔升,刘学涌,刘渝,沈晓冬,林本兰,韩桂芳,吴战武. 中国科学: 技术科学, 2011, 41(2): 229~233.
- [9] 吴丁财,许静,符若文. 中国, CN103449406A, 2013. 12.
- [10] 蔡力锋,陈鹭义,梁业如,陆志涛,徐飞,符若文,吴丁财. 化学学报, 2015, 73, 600~604.

Structural Control of Powdery Polystyrene Aerogel and Preliminary Investigation of Its Liquid-Phase Adsorption Properties

CAI Li-feng¹, XU Jing², XU Hong-ji², XU Fei², LIANG Ye-ru², ZHENG Bing-na^{2*},
FU Ruo-wen², WU Ding-cai^{2*}

(1. College of Environmental and Biological Engineering, Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian University, Putian 351100, China;
2. Materials Science Institute, PCFM Laboratory, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: On the basis of successful preparation of powdery polystyrene aerogel (PPA), the influential factors on the nanostructure of PPA, for example, the structure of PSDVB nanospheres and the Friedel-Crafts hypercrosslinking conditions have been systematically investigated. The as-obtained PPA appears a hierarchical porous structure with 3D interconnected nano-networks comprising numerous nanospheres. The BET specific surface areas and total volume of PPA can be well controlled from $201\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ to $702\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, and from $0.16\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ to $1.29\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Benefiting from the well-developed pore structure and strong hydrophobicity, PPA exhibits good adsorption performance towards methyl red in oily octane and methylene blue in water, respectively.

Key words: Powdery polystyrene aerogel; Hierarchical porous structure; Structural control; Liquid-phase adsorption