

二氧化硅模板技术制备三维有序聚苯乙烯孔材料

容建华 杨振忠* 齐凯 金熹高

(中国科学院化学研究所分子科学中心高分子物理化学重点实验室, 北京 100080. * 联系人, Email: yangz@pplas.icas.ac.cn)

摘要 以单分散二氧化硅颗粒形成的有序结构为模板, 制备了聚苯乙烯孔材料. 通过扫描电子显微镜观察了模板、复合物及有序多孔聚苯乙烯的形态. 结果表明, 所合成的多孔材料中, 孔大小均匀, 空间排布高度有序, 且结构与模板中二氧化硅小球自组装方式完全相同. 此外, 还发现无机模板在不同条件下进行处理, 对所得到的有机孔材料结构有显著影响, 即随处理的时间增长, 孔的连通程度增加.

关键词 模板技术 单分散二氧化硅 三维有序 聚苯乙烯 孔材料

近年来, 人们意识到交联有序孔材料在催化、吸附、分离^[1]等领域中具有巨大的潜在意义. 三维有序孔材料(如孔径为几百纳米)在光学方面具有特殊性质, 有可能作为光子带隙(photoptic band gap)材料在信息产业中发挥重要作用, 使得制备有序孔材料的研究已成为一个热点^[2, 3]. 目前, 模板合成技术是制备这种有序孔材料的有效途径^[4~7].

无机的孔材料易吸水, 产生较大表面张力, 在孔间的毛细管力导致孔结构不稳定, 容易塌陷. 而非极性有机孔材料不易吸水, 微孔与空气间的表面张力很低, 使得孔结构稳定. 并且有机高分子微孔很容易通过现有技术进行修饰使其具有功能性. 我们以单分散二氧化硅微粒形成的有序结构为模板, 将含有引发剂的苯乙烯单体渗入模板孔隙中并引发聚合, 得到二氧化硅/聚苯乙烯复合物. 然后以氢氟酸除去复合物中的二氧化硅模板, 即得到聚苯乙烯有序孔材料.

1 实验

四乙氧基原硅酸酯在氨水催化下水解得到单分散二氧化硅球形颗粒悬浊液^[8], 将其置于烧杯中, 在室温下自然缓慢干燥形成有序结构. 此结构从不同方向可分别观察到红色和绿色, 表明其高度有序性. 此有序结构可做为模板, 并且在 800℃下高温烧结可使球形粒子间成颈以增加强度. 未经烧结和烧结 4, 24 h 的模板分别标记为 1, 2 和 3. 将 3 种模板分别用乙基三甲氧基硅烷偶联剂处理使表面亲油性增强, 然后浸于苯乙烯单体(含 0.5% 引发剂偶氮二异丁腈 AIBN)中, 模板中的二氧化硅球粒之间形成的纳米尺寸的弯液面所造成的毛细管力以及模板表面经亲油性处理后所形成的表面亲和力使得单体和引发剂进入模板孔隙之中. 在 60℃下加热 12 h 使苯乙烯充分聚合, 得到二氧化硅/聚苯乙烯复合物. 将此复合物在室温下折断得到断口, 并用 40% 左右的氢氟酸将二氧化硅模板除去, 水洗干燥即得到多孔聚苯乙烯.

二氧化硅模板, 二氧化硅/聚苯乙烯复合物及多孔聚苯乙烯的样品断口经真空喷金后, 分别用 HITACHI(S-530)型扫描电子显微镜观察形貌.

2 结果与讨论

2.1 二氧化硅模板的结构分析

用扫描电子显微镜观察未经烧结处理的模板 1 和在高温 800℃下烧结 24 h 得到的模板 3

的结构形态,如图1和2所示.由图1可见,在缓慢干燥条件下,单分散二氧化硅小球自组装成有序结构,小球直径约为300 nm.经过烧结之后其结构仍然保持不变,微粒间有一定程度的融合并形成某种颈状结构,且强度有所增加.小球粒径约为300 nm,与可见光波长相当,因此由于 Bragg 散射作用,此结构在光照下呈现出角度依赖性的鲜艳颜色,也证明了微球形成了有序结构.此外,还观察到两模板中都存在四方堆积和六方堆积共存的多晶现象.未经烧结处理的模板结构比较松散,部分区域存在缺陷,如图1中的裂缝,这与模板强度较小且容易破碎相一致.相比之下,烧结后模板中小球之间堆积更加紧密,有明显的成颈现象,整个体系中球与球之间相互连结,与此模板具有较高强度是一致的.同时这种微粒间的成颈现象可以保证后序步骤中模板的彻底溶解去除.此外,小球之间的孔隙也相互连通,同样具有空间有序性,这一点有利于形成连续的聚苯乙烯材料.

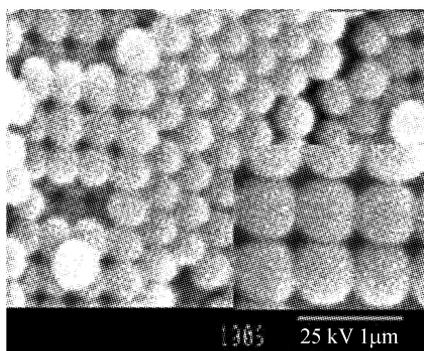


图1 模板1的断面形态
未处理

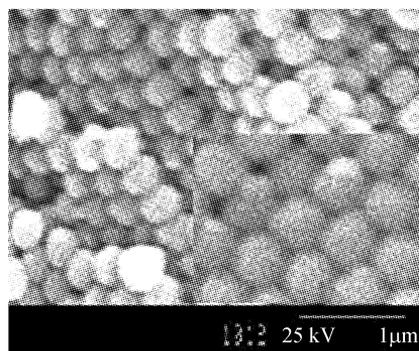


图2 模板3的断面形态
800°C下烧结24 h

2.2 二氧化硅/聚苯乙烯复合物的形态观察

由模板1得到的二氧化硅/聚苯乙烯复合物的断面扫描电子显微镜结果如图3所示.可见,聚合物的引入并未改变二氧化硅小球的有序排列.但与未填充的模板1结构相比,小球之间的界面模糊,电子显微镜反差变小,表明聚苯乙烯已经存在于模板的孔隙中形成连续相.同时在放大的图像中还找到少量的以球形小颗粒状态存在的聚苯乙烯.这可能是由于某些区域二氧化硅小球接触过于紧密,使得苯乙烯渗透较困难而导致这一区域单体浓度较小,因而聚合物最终不能充满其中而以微球状存在.

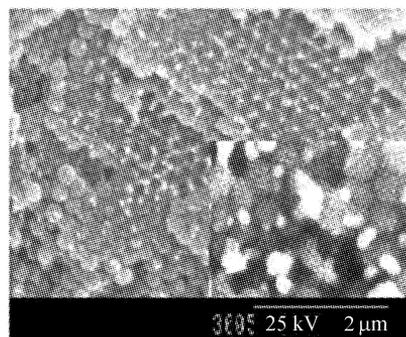


图3 二氧化硅/聚苯乙烯复合物断面

2.3 多孔聚合物的形态观察

分别去除模板1~3后得到的多孔聚苯乙烯的扫描电子显微镜断面形态见图4~6.图5和6中都可以看到模板被除掉后留下尺寸均匀的微孔,且微孔在空间排列形成有序结构,其有序形态与二氧化硅小球堆积方式一致,图中显示的为六方最密堆积结构.两图相比较,图5中结构的孔壁较厚,而图6中结构的孔壁相对较薄,能明显看出孔与孔之间相互连通的结构.

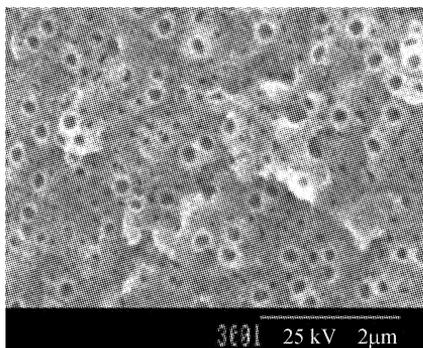


图 4 除去模板 1 的多孔聚苯乙烯断面

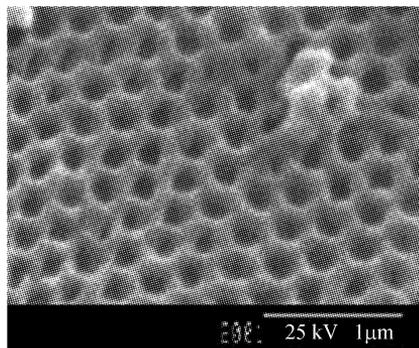


图 5 除去模板 2 的多孔聚苯乙烯断

这是由于模板高温烧结处理时间越长, 二氧化硅小球之间连接越紧密, 而使得孔隙减小, 相应孔隙中渗透的苯乙烯量减少而造成孔壁变薄. 同时小球之间连接越紧密, 使得最终样品中留下的孔连通程度越大. 另外, 图 5 和 6 中孔径都约为 200 nm, 而原模板中二氧化硅小球粒径约为 300 nm, 说明两个样品中都存在孔收缩现象. 这可能是样品在模板去除后, 在干燥过程中受限的聚苯乙烯弹性收缩造成的. 与上述两结构相比, 图 4 中样品结构与前两者完全不同. 在图 4 中孔排列较散乱, 但还能隐约看到原有的有序排布, 且具有两种尺寸的微孔, 呈双峰分布. 这可能是由于此样品中模板未经烧结, 二氧化硅小球排列比较松散, 小球之间有的没有相互连接, 有的连接程度很小, 故相应小球间空隙体积较大, 因此得到的二氧化硅/苯乙烯复合物中聚苯乙烯比例较高, 在断口处的二氧化硅被溶掉后由于大量的聚苯乙烯弹性形变而使得留下的孔的尺寸较图 5 和 6 中的孔明显减小, 大孔也仅有 100 nm 左右. 微孔尺寸呈双峰分布机理尚不清楚, 可能是由于聚苯乙烯收缩的不均匀性所致, 详细过程正在研究中.

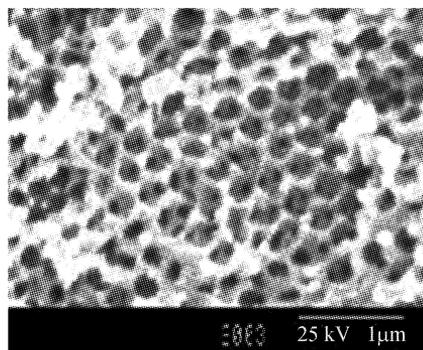


图 6 除去模板 3 的多孔聚苯乙烯断面

3 结论

综上所述, 本文以单分散二氧化硅微粒形成的有序结构为模板, 采用自然渗透单体和自由基引发聚合方法得到有序的二氧化硅/聚苯乙烯复合物, 通过溶解去除模板得到了聚苯乙烯有序孔材料. 以扫描电子显微镜观察了模板结构, 复合物及聚苯乙烯孔材料的形态, 证明了得到的聚苯乙烯孔材料的高度有序性. 此外, 讨论了二氧化硅模板的高温成颈处理对形成连续的有序孔材料结构的影响. 初步结果表明, 该方法对于制备高分子有序孔材料是有效的. 从原理上, 孔尺寸在 $10 \sim 10^3$ nm 范围内是可控的, 有关深入研究正在进行中.

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 20023003)、科学技术部攀登计划、国家教育委员会留学回国人员科研资助和中国科学院高分子物理联合开放实验室基金资助项目.

参 考 文 献

1 Raman N K, Anderson M T, Brinker C J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silics.

- Chem Mater, 1998, 8: 1682 ~ 1701
- 2 Blaaderen A V. Opals in a new light. Science, 1998, 282: 887 ~ 888
 - 3 Jacoby M. Photonic crystals: whole Lotta holes. C&EN, 1998, Nov: 38 ~ 43
 - 4 Velev O D, Tessier P M, Lenhoff A M, et al. A class of porous metallic nanostructures. Nature, 1999, 401: 548
 - 5 Zakhido A A, Baughman R H, Zafar L, et al. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. Science, 1998, 282: 897 ~ 901
 - 6 齐 凯, 杨振忠, 王利军, 等. 聚苯乙烯模板制备 SiO₂ 三维有序孔材料. 科学通报, 2000, 45(3): 267 ~ 269
 - 7 Johnson S A, Ollivier P J, Mallouk T E. Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates. Science, 1998, 283: 963 ~ 965
 - 8 Stober W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of Colloid & Interface Science, 1968, 26: 62 ~ 69

(1999-12-28 收稿, 2000-06-14 收修改稿)