

三维有序大孔聚苯乙烯的制备及表征^{*}

仪桂云[†] 董 鹏 王晓冬 刘丽霞 陈胜利

(石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102200)

(2003 年 11 月 21 日收到 2004 年 3 月 10 日收到修改稿)

采用播种生长法制备了粒径为 330 nm 的单分散胶体二氧化硅(SiO_2)并对单分散的 SiO_2 颗粒表面进行改性,以提高颗粒对苯乙烯单体的亲和力.然后通过垂直沉积法组装出 SiO_2 胶粒晶体模板.依靠毛细管力将苯乙烯前驱物快速填充进模板颗粒的间隙,加热原位聚合,用氢氟酸去除模板后制得三维有序大孔聚苯乙烯.扫描电子显微镜结果显示,所合成的孔材料高度有序,孔隙尺寸约为 210 nm,孔隙之间由较小孔窗连接,形成非常开放的通道网络.

关键词:三维有序大孔材料(3DOM),聚苯乙烯,模板,二氧化硅

PACC:0565,8270D,8120S,8100

1. 引 言

单分散胶体颗粒紧密排列的三维有序结构被通称为胶粒晶体,以胶粒晶体为模板可复制获得结构上与其三维周期性结构反相的新型功能性大孔材料,简称三维有序大孔材料(3DOM)^[1].这种材料兼具固体材料本身和长程周期有序结构两种特性,在生物医学^[2]、环境治理^[3]、催化剂载体^[4]、智能传感器^[5]等诸多领域有广泛的应用前景^[6].近年来,具有光子带隙的三维有序大孔材料的研究更引起了学术界和技术界的广泛关注,这种材料可作为光子晶体^[7-9].光子晶体可以控制光子的传播,是全光集成回路器件的基础,可以应用于很多方面^[10],例如导波器^[11]、滤光片^[12]、高密度磁信息储存器^[13]、光开关^[14]等.

制备 3DOM 的主要方法是模板法,它包括三个步骤:1)用单分散胶体颗粒组装成有序的密堆积结构作为模板;2)在模板的间隙中填充所需要的材料或材料的前驱物;3)去除模板,余下的是一种三维有序大孔结构.本实验以三维规则排列的二氧化硅作为模板,以含有引发剂的苯乙烯单体作为前驱物来制备聚苯乙烯 3DOM 材料.其中能否将苯乙烯单体顺利填充到模板中是该方法的关键技术之一.然而 SiO_2 和苯乙烯之间由于表面性质的不同,苯乙烯单

体难以顺利渗透进 SiO_2 模板中.为此,容建华等人^[15]曾用乙烯基三甲氧基硅烷偶联试剂处理先已组装好的模板,使表面亲油性增强.本文提出对未组装的二氧化硅颗粒先进行表面改性后再进行组装的方法,改善了苯乙烯与二氧化硅颗粒之间的润湿性,获得了三维有序大孔聚苯乙烯.

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

正硅酸乙酯(TEOS)(Fluka, $\geq 98\%$);无水乙醇(A.R.,北京益利精细化学品有限公司);二次蒸馏水(自制);氨水(A.R.,北京益利精细化学品有限公司);3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)(Fluka, $\sim 96\%$);苯乙烯(减压蒸馏)(A.R.,北京化学试剂公司);偶氮二异丁腈(重结晶)(C.P.,上海试四赫维化工有限公司);氢氟酸(A.R.,北京化工厂);501-超级恒温水浴;CQ250-超声波分散机;GL-20G-II离心机;2001-恒温箱;日立 H-8100 透射电镜;日立 X-4200 扫描电镜;Cary-2390 分光光度计.

2.2. 二氧化硅颗粒的合成

二氧化硅颗粒的制备是采用播种生长法,即 TEOS 在氨水和乙醇的混合溶液中水解缩合,其水解

^{*} 国家重点基础研究发展规划项目(973)(2001CB6104)和国家自然科学基金(批准号:20376046)资助的课题.

[†] E-mail: ygyun@sina.com; 电话: 13520771977

缩合产物在硅溶胶种子上生长出单分散 SiO_2 颗粒^[16]. 此种方法可以根据不同实验目的设计不同的实验方案, 从而得到不同粒径的二氧化硅颗粒, 可选择合成的粒径范围在 100—1000 nm, 并可精确控制. 本文制备的二氧化硅颗粒粒径为 330 nm, 颗粒的单分散性好, 粒径分布的相对标准偏差为 2.75%.

2.3. 二氧化硅颗粒的改性

本文用 APS 作为改性剂, 在水、氨和乙醇混合溶液中, 利用 SiO_2 颗粒表面的硅羟基 (Si-OH) 和 APS 的硅烷化反应对颗粒表面改性. 反应后的 SiO_2 颗粒表面带有碳链, 碳链的存在使其表现出亲油的特性, 这样单分散 SiO_2 颗粒表面就由亲水表面转变为亲油表面.

首先配制二氧化硅的无水乙醇悬浮液, 再将此悬浮液配制为 $[\text{NH}_3] = 1.12 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 3.01 \text{ mol/L}$ 的反应液, 在 50ml 的容量瓶中用乙醇定容, 二氧化硅的体相浓度为 0.60%.

根据公式

$$S_T = mcs = 6mc(d\rho), \quad (1)$$

可以算出反应液中二氧化硅颗粒的总外表面积. (1) 式中, S_T 为二氧化硅颗粒总外表面积, m 为反应液的质量, c 为反应液的体相浓度, s 为二氧化硅颗粒的比外表面积, d 为二氧化硅颗粒的粒径, ρ 为二氧化硅颗粒的密度. 而 APS 的单层覆盖面积为 $353 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[17,18], 所以可以计算出单层包封二氧化硅颗粒的 APS 最小用量.

根据计算, 在反应液中加入稍过量的 APS, 本文取 APS 的量为 0.0100 g. 在 25℃ 下, 搅拌 1 h, 随即在 80℃ 下加热回流 2 h, 经离心分离, 用无水乙醇洗涤后, 得到表面改性的二氧化硅颗粒.

2.4. 二氧化硅颗粒的组装

本文采用垂直沉积法^[19-21]组装二氧化硅颗粒, 该方法是将载玻片垂直插入经 APS 改性的二氧化硅颗粒无水乙醇悬浮液中, 二氧化硅颗粒浓度为 3.0% (wt). 组装在 30℃ 的恒温箱内进行 48 h. 随着无水乙醇的蒸发, 液面缓慢下降, 二氧化硅颗粒在载玻片上自组装为颗粒周期排列的胶粒晶体, 组装的推动力是无水乙醇的蒸发所产生的流体动力和垂直基片上二氧化硅颗粒间的毛细管力. 组装中有两个注意事项: 一, 改性的二氧化硅颗粒悬浮液要用超声波充分分散; 二, 要保证箱内温度均匀, 没有气流的

扰动.

2.5. 模板的填充和 3DOM 聚苯乙烯的制备

将二氧化硅模板的表面覆盖一层盖玻片, 其作用在于, 苯乙烯单体液面在两块玻璃片之间会产生毛细作用力, 同时覆盖的盖玻片也会防止多余的苯乙烯单体在模板表面的聚合, 以利于苯乙烯单体的进一步填充. 将模板插入含有 0.5% 引发剂 (偶氮二异丁腈, AIBN) 的苯乙烯单体中, 然后取出, 在 60℃ 下加热 6 h 使单体聚合. 随后用的 HF 腐蚀 1 h, 再用二次蒸馏水浸泡清洗后自然干燥, 得到样品.

3. 结果与讨论

3.1. 垂直沉积法组装二氧化硅模板

二氧化硅颗粒在恒温箱中组装 48 h 后, 发现在载玻片上生长出高度约 6mm 的胶粒晶体薄膜. 经扫描电子显微镜 (SEM) 对垂直沉积法组装的二氧化硅模板表征显示, 已经组装为三维规则排列的胶粒晶体 (如图 1). 其结构为面心立方 (fcc) 密排结构, 表面

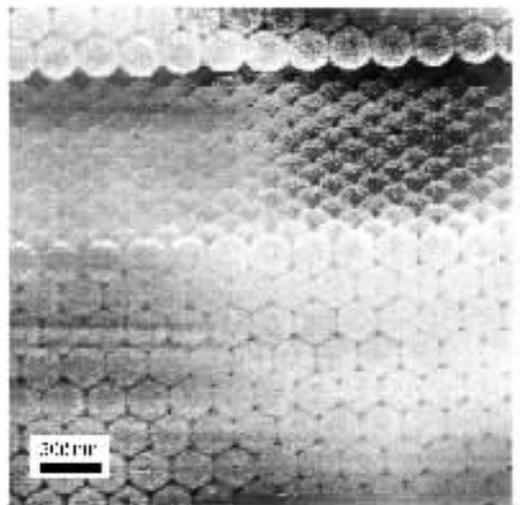


图 1 垂直沉积法制备的 SiO_2 模板的扫描电镜照片

为 fcc 密排结构的 (111) 面. 根据 SiO_2 胶粒晶体的透射光谱图, 如图 2 所示, 透射谱中出峰的位置在 726.97 nm. 理论上, 根据布拉格衍射公式, 透射带隙中心位置应满足

$$2d_{(111)} \sqrt{n_e^2 - \sin^2 \theta} = \lambda, \quad (2)$$

其中 n_e 为二氧化硅在空气中的有效折射率, $n_e^2 = n_1^2 f_1 + n_2^2 f_2$ (f_1 代表二氧化硅, f_2 代表空气), $n_1 =$

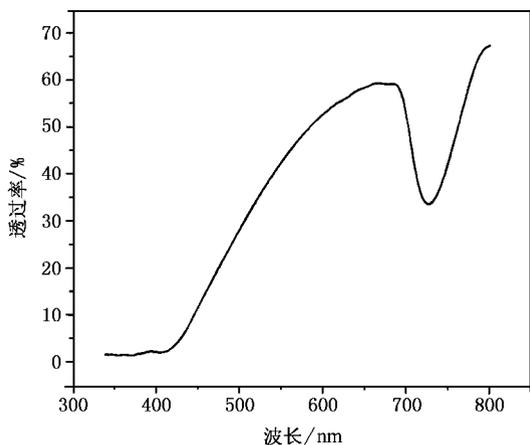


图2 垂直沉积法制备 SiO_2 胶粒晶体的透射光谱图

$1.45 f_1 = 0.74$; $n_2 = 1$; $f_2 = 0.26$, 得 $n_e \approx 1.35$. $d_{(111)} = \sqrt{2/3}D$ 为面心立方机构中(111)面的面间距 (D 为二氧化硅颗粒的直径, $D = 330\text{nm}$); θ 为入射光与 $d_{(111)}$ 面法线之间的夹角, 实际测量时此值为 0 度; λ 为带隙的中心波长位置. 根据计算 $\lambda = 727.50\text{nm}$, 可见计算值与理论值基本一致. 透射谱还表明, 该胶粒

晶体的光子带隙位于可见光波段. 由于布拉格散射作用, 此结构在光照下呈现出角度依赖性的鲜艳颜色, 也说明模板结构的有序性.

与传统的重力沉降法组装胶粒晶体相比, 垂直沉积法具有以下优点: (1) 组装模板时间较短, 对于粒径为 300nm 左右的颗粒, 垂直沉积法一般只需要 48h 左右, 这对于缩短实验进程, 加快实验速度大有帮助. (2) 垂直沉积法生成的胶粒晶体单晶面积大. (3) 垂直沉积法生成的胶粒晶体长在玻璃基片上, 这样对于脆弱的胶粒晶体可以起到支撑的作用, 从而宜于进行表征; 而且可以通过调整悬浮液的浓度、组装的温度和湿度, 或者改变插入悬浮液中载玻片的角度, 从而控制样品厚度^[22].

3.2. 3DOM 聚苯乙烯形态

样品经过去除模板以后, 在布拉格散射作用下也呈现色彩斑斓的光泽. 经 SEM 表征可知是高度有序的聚苯乙烯大孔材料(如图 3). 图 3(c) 是一个大范围的断面扫描图, 可见二氧化硅去除非常彻底, 上侧是玻璃基片, 下侧是网状结构的表面, 因此可以数

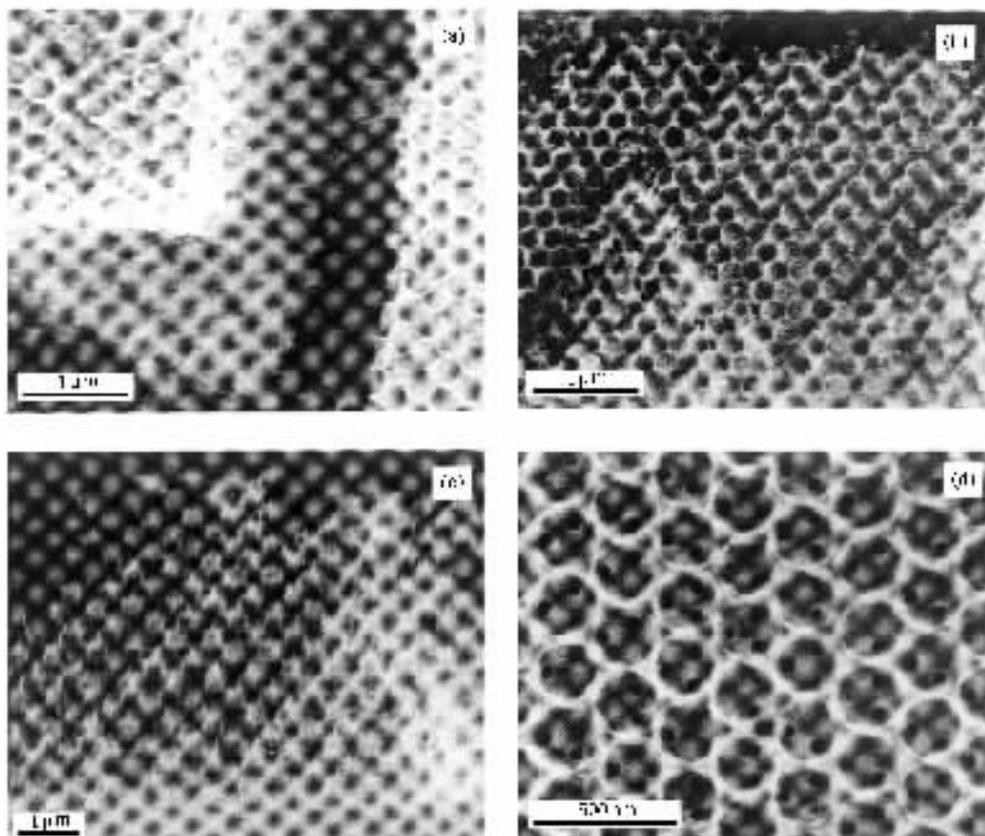


图3 三维有序大孔聚苯乙烯的扫描电镜照片 (a) 裂缝处 (b) 表面大范围 (c) 断面处 (d) 表面局部放大

出构成模板的颗粒层数为 22 层. 由图 3(b)(d) 可见, 所合成的多孔材料是模板的精确复制, 其结构高度有序, 孔与孔之间由小孔窗相互连通, 形成很好的通道网络. 根据标尺的显示表明, 孔的尺寸较组成模板的二氧化硅颗粒尺寸有所缩小. 说明在干燥过程中, 聚苯乙烯存在收缩.

研究表明先进行颗粒表面改性然后再进行组装的技术路线是成功的. 在改性过程中, SiO_2 颗粒与 APS 接触是在悬浮液中, SiO_2 颗粒的周围被 APS 的溶液包围, 所以在加热回流的情况下, SiO_2 颗粒表面的硅羟基 (Si-OH) 可以与 APS 充分反应, 改性非常彻底而且均匀. 对比而言, 如果对组装好的 SiO_2 模板进行表面改性, 则改性剂必须渗透到颗粒的间隙中

才有可能与 SiO_2 颗粒表面发生反应. 在这种情况下容易发生改性剂渗透不完全, 或者是改性剂过量而造成模板孔道堵塞, 都会导致模板改性的不彻底、不均匀, 从而影响苯乙烯的填充.

4. 结 论

综上所述, 本文以 APS 改性的二氧化硅颗粒组装的胶粒晶体作为模板, 采用原位聚合法成功地制备了三维大孔材料聚苯乙烯. 实验结果表明, 对二氧化硅颗粒进行先改性后组装的方法加快了苯乙烯的填充, 对于 3DOM 聚苯乙烯的制备不仅是可行的, 而且是有效的.

- [1] Chen Z Y, Hao L Y and Jiang W Q 2002 *Nanomaterial & Structure* **2** 22 (in Chinese) [陈祖耀、郝凌云、江万权 2002 纳米材料与结构 **2** 22]
- [2] Bancel S and Hu W 1996 *Biotechnology Progress* **12** 398
- [3] Akolekar D B, Hind A R and Bhargava S K 1998 *Journal of Colloid and Interface Science* **199** 92
- [4] Blanford C F, Yan H and Schroden R C 2001 *Advanced Materials* **13** (6) 401
- [5] Lee K and Asher S A 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 9534
- [6] Davis M E 2002 *Nature* **417** 813
- [7] Meseguer F, Blanco A and Miguez H 2002 *Colloids and surfaces* **202** 281
- [8] Li M H, Ma Y and Xu L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1302 (in Chinese) [李明海、马懿、徐岭 2003 物理学报 **52** 1302]
- [9] Biswas R, Sigalas M M and Subramania G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 4549
- [10] Stein A, Schroden R C 2001 *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **5** 553
- [11] Vogelaar L, Nijdam W and van Wolferen H A G M 2001 *Adv. Mater.* **13** 1551
- [12] Park S H and Xia Y 1999 *Langmuir* **15** 266
- [13] Cumpston B H and Ananthavel S P 1999 *Nature* **398** 51
- [14] Alain H and Martin B 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4089
- [15] Rong J H, Yang Z Z and Qi K 2000 *Chinese Science Bulletin* **45** 1627 (in Chinese) [容建华、杨振忠、齐凯 2000 科学通报 **45** 1627]
- [16] Dong P 2000 *Progress in Natural Science* **10** (8) 575
- [17] Ishida H and Koenig J L 1978 *J. Colloidal and Interface Sci.* **64** 555
- [18] Zhang X, Gao M L and Wang L Y 1994 *Chem. J. Chinese Universities* **15** 1702 (in Chinese) [张希、高芒来、王力彦 1994 高等学校化学学报 **15** 1702]
- [18] Kong X X, Zhang X and Gao M L 1994 *Chem. J. Chinese Universities* **15** 411 (in Chinese) [孔祥兴、张希、高芒来 1994 高等学校化学学报 **15** 411]
- [18] Gao M L, Kong X X and Zhang X 1993 *Chem. J. Chinese Universities* **14** 1182 (in Chinese) [高芒来、孔祥兴、张希 1993 高等学校化学学报 **14** 1182]
- [19] Wang J, Li K and Qian W P 2003 *J. Southeast University* (Natural Science Edition) **33** 208 (in Chinese) [汪静、李康、钱卫平 2003 东南大学学报 (自然科学版) **33** 208]
- [20] Dimitrov A S and Nagayama K 1996 *Langmuir* **12** 1303
- [21] Im S H, Kim M H and Park O O 2003 *Chem. Mater.* **15** 1797
- [22] Kralchevsky P A and Denkov N D 2001 *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **6** (4) 383

Synthesis and characterization of three-dimensionally ordered macroporous polystyrene^{*}

Yi Gui-Yun[†] Dong Peng Wang Xiao-Dong Liu Li-Xia Chen Sheng-Li

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing , University of Petroleum , Beijing 102200 , China)

(Received 21 November 2003 ; revised manuscript received 10 March 2004)

Abstract

Three-dimensionally ordered macroporous polystyrene was successfully synthesized through using silica sphere colloid crystals as template and in-situ polymerization of styrene inside the template. The silica spheres with a diameter of 330 nm and 2.75% relative standard deviation were prepared by seeding method. For the purpose of improving the wetting ability between the silica particles and styrene, the hydrophilic surface of silica particles was switched to hydrophobic by 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS). Three-dimensionally ordered colloidal crystal was prepared by assembling the modified particles through a vertical deposition technique at 30 °C for 48h. Styrene monomer was filled into the void of the template and the polymerization of the styrene was carried out at 60 °C for 6h, being used (put the initiator in here) as initiator. The three-dimensionally ordered macroporous polystyrene was thus obtained by removing the silica template from polystyrene materials with 0.4% HF. The macroporous polystyrene shows a beautiful iridescence in reflected light, which resulted from Bragg diffraction. SEM images indicated that the pores with a diameter of about 210nm were arrayed periodically and connected with each other.

Keywords : three-dimensionally ordered macroporous material(3DOM), polystyrene, template, silicon dioxide

PACC : 0565, 8270D, 8120S, 8100

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2001CB6104) and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20376046).

[†] E-mail: ygyun@sina.com ; Tel : 13520771977.