

利用 Breath Figures 法制备具有蜂窝状结构的 PMMA/TBT 复合膜*

申延明** 刘东斌 刘 丹 刘雅祺

(沈阳化工大学化学工程学院 沈阳 110142)

摘 要 以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和钛酸四丁酯(TBT)的氯仿溶液为铸膜溶液,采用 Breath Figures 法制备了蜂窝状结构的 PMMA/TBT 多孔阵列薄膜,采用 SEM、IR、XRD 对制备的多孔膜进行了表征,探讨了聚合物浓度、PMMA/TBT 配比以及水解抑制剂对膜蜂窝状结构的影响. 实验结果表明,起始溶液浓度为 20 ~ 30 mg/mL, PMMA/TBT 配比大于 3 时可以得到结构完好的蜂窝状结构. 在起始铸膜溶液中添加异丙醇可以提高成膜的效果,减小蜂窝状结构的孔径. IR、XRD 分析结果表明,成膜过程中 TBT 发生了部分水解,形成了氢氧化钛水合物.

关键词 Breath Figures, 有序多孔膜, 蜂窝状结构, 有机/无机复合膜

有序多孔材料是 20 世纪 90 年代迅速兴起的新型纳米结构材料,由于其在分离、吸附、催化、生物医学等领域有着巨大的应用潜力^[1,2]. 目前,制备有序多孔材料大多采用模板法,常用的有单分散聚合物颗粒模板法、乳液模板法、表面活性剂或嵌段共聚物模板法、以及生物模板法等^[3]. Breath Figures 模板法,又称水辅助法(water-assisted method),即将聚合物溶解在易挥发的溶剂(氯仿、二硫化碳、苯或甲苯等)中,配制成一定浓度的溶液,在高湿度的环境下,有机溶剂挥发,聚合物溶液表面温度迅速降低,潮湿空气中的水滴会凝结在膜表面,并形成规整排列,待有机溶剂和膜表面的水滴挥发完全,规整如蜂窝状的孔洞结构就会留在聚合物膜表面. 该法是近几年发展起来的新方法,制备过程简单,孔径易于控制,1994 年 Francois 首次利用聚苯乙烯(PS)的氯仿溶液合成出具有蜂窝结构的多孔材料膜^[4]. 目前利用 Breath Figures 法主要用于合成有序多孔有机聚合物膜材料^[5]. 近年来,利用 Breath Figures 法在制备有机-无机杂化材料上得到了发展. Chen 等^[6]采用嵌段共聚物(P(St-*g*-MAn)-*b*-PS)与 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APS)偶联反应生成含 Si 的聚合物,然后采用 Breath Figures 法合成了有机/无机杂化蜂窝状结构多孔膜,该多孔膜具有优异的

结构稳定性与抗溶剂性,增加了有机聚合物多孔膜的热稳定性和耐溶剂性. Stenzel 等^[7]同样也采用此方法将 Au 引入到 PS₇₀-*b*-P(4VP)₅₅, 得到 PS₇₀-*b*-P(4VP-Au_{0.25})₅₅ 杂化聚合物,进而得到有机/无机蜂窝状结构膜. Zhang 等^[8]首先在 PS 的异丙醇溶液中制备了 SiO₂ 的溶胶,再利用 Breath Figures 法制备了有序 PS/SiO₂ 复合有序多孔膜,并将该有机/无机蜂窝状结构膜用于固定牛血清蛋白(BSA). 虽然这些工作得到了制备含有金属和非金属的多孔蜂窝状膜,但是过程复杂,不易掌握. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种重要的商业化玻璃态聚合物,其优良的性能(光学透明性、力学性能等)使得其在许多领域中有着广泛的应用^[9-11]. PMMA 结构中既含有疏水基团,又含有亲水的基团,满足 Breath Figures 法制备多孔材料的要求. 本文以 PMMA、钛酸四丁酯(TBT)分别作为有机、无机物的模型化合物,直接配制 PMMA、TBT 的氯仿溶液,再以此溶液为成膜溶液,利用 Breath Figures 法制备出 PMMA/TBT 多孔膜,探讨成膜的影响因素,优化成膜条件.

1 实验部分

1.1 试剂及原料

PMMA, 分子量为 3.5×10^5 , Alfa Aesar 公司

* 2010-02-14 收稿, 2010-04-22 修稿; 辽宁省教育厅重点实验室基金(基金号 LS2010121)及沈阳市科学计划基金(基金号 F10-205-1-61)

资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: sym6821@sina.com.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09458

产品;TBT 分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;氯仿,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心产品;异丙醇,分析纯,沈阳市新西试剂厂。

1.2 膜的制备及表征

配制 1 mg/mL 的 TBT 的氯仿溶液,以及不同浓度的 PMMA 的氯仿溶液,然后按照一定 PMMA/TBT 配比(W/W)迅速将两种溶液直接混合,该混合溶液作为铸膜溶液 1;另外在配制好的 1 mg/mL TBT 氯仿溶液中加入适量的异丙醇抑制剂,然后再迅速的加入不同浓度的 PMMA 的氯仿溶液,该混合溶液作为铸膜溶液 2. 室温下用微量移液器分别取 30 μ L 的铸膜溶液 1,2 浇铸在载玻片,立即用经过水饱和的 400 mL/min 的湿空气(相对湿度 60%)吹拂溶液表面,待溶剂和水挥发后,形成固化的 PMMA/TBT 前体膜。

利用扫描电镜观察膜的形貌(扫描电镜为日本电子的 Jeol6360LV),样品的晶相用 X 射线衍射仪进行分析(X 射线衍射仪为德国 Bruker 公司的 D8 型),Cu 靶, $K\alpha$ 射线,以 0.02($^{\circ}$)/s 速度 3 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 范围扫描样品. 红外光谱分析测试仪器采用美国 Nicolet NEXUS 470 红外光谱仪测定,KBr 压片,测量范围 400~4000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 PMMA 浓度对膜蜂窝结构的影响

在蜂窝状薄膜的形成过程中,聚合物包裹水滴是关键的一步,它不仅有效地防止了水滴的融合,又限制了水滴的生长,还保证了水滴尺寸的均匀

性,因此成膜溶液中的聚合物浓度对蜂窝状结构有直接的影响^[12]. 图 1 是 PMMA/TBT 为 10:1,不同 PMMA 浓度下制备的多孔复合膜的 SEM 照片。

由图 1 可以看到,过低的 PMMA 浓度(5 mg/mL),无法形成规整的多孔结构. 这是由于聚合物的浓度过低,凝结到聚合物溶液表面的水滴不能及时地被聚合物包裹,稳定水滴的能力较差,当大量的水滴凝结到聚合物溶液表面的时候相互融合,形成不了规格的孔结构. 当溶液浓度增加到 10、20 mg/mL 时,溶液中聚合物的浓度适当,能够及时地包裹凝结的水滴,从而可以形成蜂窝状结构. 当溶液浓度增加到 30、60 mg/mL 时,溶液中 PMMA 浓度较高,溶液的黏度增加,凝结的水滴不能有效地沉入溶液中,也不能被聚合物有效地包裹,先冷凝成核的液滴与后冷凝成核的液滴聚集成孔,形成类似“网状结构”漂浮在溶液表面,出现大孔吞并小孔的现象^[13]. 当溶液浓度进一步增加 80 mg/mL 的浓度时,无法形成规整的孔结构由于聚合物溶液的浓度过高,水滴在黏度大的溶液中不容易下沉,凝结的水滴漂浮在溶液表面,直至溶液固化。

另外,从 SEM 图片中还可发现,随聚合物浓度的增加,孔径呈下降趋势. 根据 Xu 等^[14]的理论,水滴成核的阶段是决定水滴最终大小的主导因素,而高浓度的溶液所形成的“水滴核”相对较小,因此高浓度溶液体系所得到的孔径最终会更小. 但是 PMMA 浓度由 20 mg/mL 增加至 30 mg/mL 时孔径下降的较为明显,但是由 30 mg/mL 增

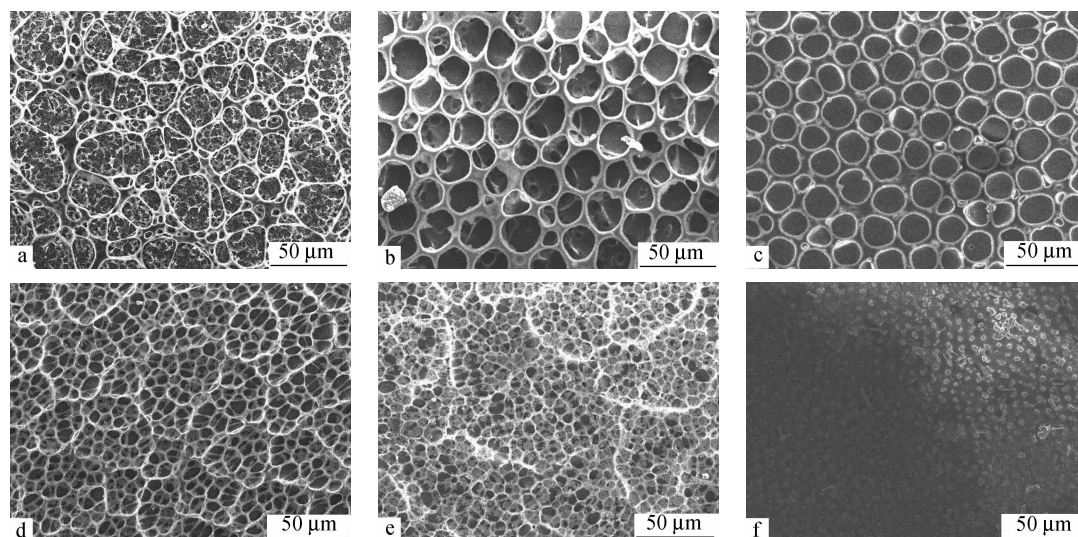


Fig. 1 SEM images of films obtained at PMMA/TBT of 10/1 and different PMMA concentrations:

(a) 5 mg/mL, (b) 10 mg/mL, (c) 20 mg/mL, (d) 30 mg/mL, (e) 60 mg/mL and (f) 80 mg/mL

加至 60 mg/mL 时,孔径变化不大,只是略微减少,说明孔径随浓度的变化存在着一种平衡.

2.2 PMMA/TBT 配比对膜孔结构的影响

TBT 是一种易水解的无机醇盐,加入后,溶液的亲水性增强,不利于稳定水滴;但是,TBT 的加入又增加了溶液的黏度,对稳定水滴又有利^[8],因此,TBT 的加入量,即 PMMA/TBT 的配比应在适宜的范围可以形成规整的蜂窝状结构膜.从图 2 可以看到,在 PMMA/TBT 的配比大于 1:1 时,形成了多孔

结构,并且孔的结构较为规整,但是当 PMMA/TBT 的配比达到 1:1 时,无法形成多孔结构,这说明溶液的亲水能力增强,水滴不能被聚合物溶液包裹、稳定,造成水滴之间的相互融合,孔径也不断增大.由截面图可以看出,孔结构并不是通透的,上层是蜂窝状结构的孔结构,下层是致密层,膜的厚度大约为 10 μm 左右.随着 PMMA/TBT 配比的减小,即 TBT 量的增加,多孔膜的厚度略有增大,这与 TBT 的加入增加了溶液的黏度有关.

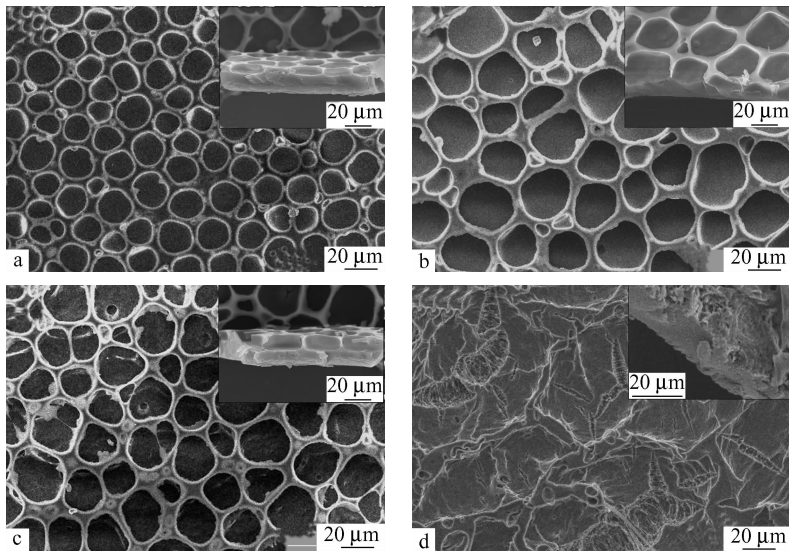


Fig. 2 SEM images of porous films obtained at PMMA concentration of 20 mg/mL and different PMMA/TBT ratios
a) 10/1; b) 5/1; c) 3/1; d) 1/1

2.3 水解抑制剂对膜蜂窝结构的影响

因为 TBT 具有活泼的丁氧基团,是一种极易水解的无机醇盐,而抑制前体中 TBT 彻底水解形成氧化物 TiO_2 是形成较好的蜂窝状结构膜的关键.常用的水解抑制剂多为酸类,如柠檬酸,冰醋酸,盐酸^[15,16],为了便于抑制剂的去除,并且无其他杂质留存在复合膜中,本实验选用异丙醇作为抑制剂.图 3 中为添加异丙醇与未添加异丙醇复合膜的 SEM 图片.从图 3 中可以看出,添加异丙醇之后的前体复合膜的蜂窝状结构得到了明显的改善,孔径变小,表明加入适量的异丙醇能够抑制 TBT 的水解,保障了 TBT 或其部分水解产物与 PMMA 紧密结合.但是异丙醇的加入量过多,使得溶液的亲水性大大增加,不能稳定凝结的水滴,致使孔径变大,直至破坏孔结构.

2.4 膜结构的表征

为了分析成膜过程中膜结构的变化,对复合膜进行了 IR 和 XRD 分析,结果如图 4 和图 5 所

示.

从图 4 的 IR 谱图中可以看出,复合膜的红外谱图综合了 PMMA 和 TBT 的谱图特征,但是 3500 cm^{-1} 处的吸收峰宽化,应包含 Ti—OH 的振动峰,2950 cm^{-1} 及 1730 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 PMMA 中的 C—H 、 C=O 吸收峰^[17,18],1450、1380 cm^{-1} 处吸收峰对应于 C—H 的反对称和对称弯曲振动,1340 ~ 1210 cm^{-1} 、1050 ~ 1210 cm^{-1} 的吸收峰对应于 C—O 振动,这些吸收峰来自于 PMMA 和 TBT 中相应基团的振动,900 ~ 400 cm^{-1} 处宽化的吸收峰为 Ti—O—Ti 的吸收峰^[19].复合膜中 Ti—OH 、 Ti—O—Ti 吸收峰的出现,表明成膜过程中 TBT 发生了水解,但是前体膜中 TBT 的特征吸收峰依然存在,表明 TBT 水解并不完全.

由图 5 的 XRD 谱图可以看出,原料聚合物在 18.39°、35.49° 处弥散、宽化的衍射峰属于 PMMA 的非晶特征衍射峰^[18].复合膜的 XRD 谱图中 PMMA 的特征峰依然存在,但在 34.41°、36.26°,

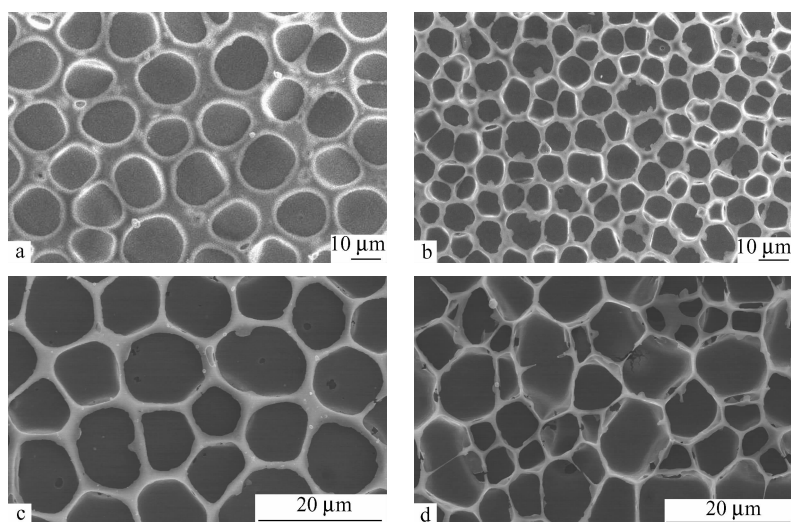


Fig. 3 SEM images of porous films obtained at different *iso*-propanol concentrations: (a) 0 mg/mL, (b) 5 mg/mL, (c) 10 mg/mL and (d) 20 mg/mL.

PMMA concentration is 20 mg/mL, PMMA/TBT is 10/1.

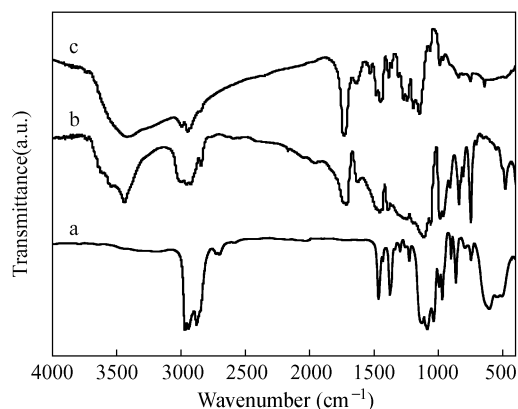


Fig. 4 FTIR spectra of samples: (a) TBT, (b) PMMA and (c) PMMA/TBT hybrid film obtained at PMMA concentration of 20 mg/mL and PMMA/TBT of 10/1

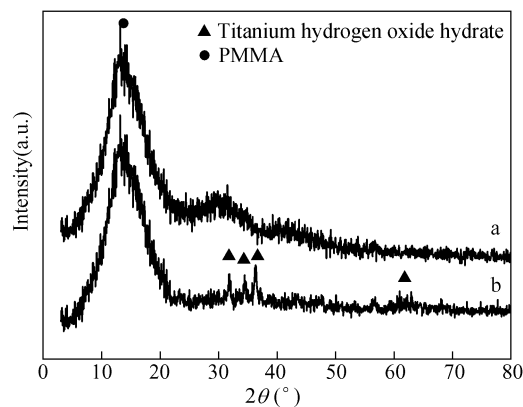


Fig. 5 XRD patterns of porous films: (a) pure PMMA film, (b) PMMA/TBT hybrid film obtained at PMMA concentration of 20 mg/mL and PMMA/TBT of 10/1

39.45°处出现了衍射峰,归属于氢氧化物钛水合物(titanium hydrogen oxide hydrate), $\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{1+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ti}_x\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[20],说明在成膜过程中TBT发生了水解,在高湿度条件下形成了水合化合物,但未见 TiO_2 的衍射峰,说明TBT并未彻底水解。

结合IR与XRD分析结果可以推断成膜过程如下,配制成膜的起始溶液中TBT与PMMA均匀地分布在有机溶液中,成膜时当溶液接触到水分,部分TBT发生水解反应,生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 或其它水解中间产物,水解产物通过共价键或氢键连接在PMMA中亲水性的酯基上,被“锚定”在聚合物上,保持着由聚合物形成的蜂窝状结构。

2.5 复合膜的应用

复合膜中含有无机组分Ti的氧化物,可以利

用该复合膜作为前驱体膜制备规则孔结构的多孔 TiO_2 膜。将复合膜气相水热处理 72 h,之后在 500℃ 下焙烧 2 h,得到多孔的 TiO_2 膜,SEM 照片见图 6。可以看出,PMMA 作为模板聚合物,高温焙烧去除 PMMA 后,形成了蜂窝状多孔的 TiO_2

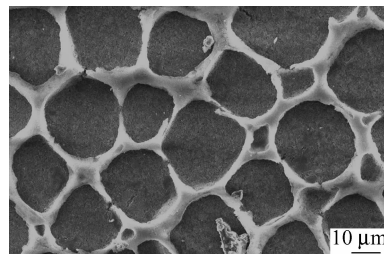


Fig. 6 SEM image of the vapor hydrolysis treated film after calcination at 500℃ for 2 h

膜,该膜可用于光电催化反应中.

3 结论

采用 Breath Figures 法,以 PMMA 和 TBT 的混合溶液为铸膜溶液能够制备 PMMA/TBT 多孔蜂窝状结构膜.起始铸膜溶液浓度对成膜影响较大,浓度过低,聚合物不能稳定凝结的水滴,浓度过高,凝结的水滴则不能下沉至溶液中而停留在溶液表面,也不能形成蜂窝状结构完好的复合膜,适宜的浓度为 20 ~ 30 mg/mL;PMMA/TBT 配比由于受到 TBT 成膜过程中水解反应的影响也有

较为适宜的值,PMMA/TBT 配比大于 1 较为适宜.形成的蜂窝状孔并不是通透的.在起始铸膜溶液中添加异丙醇可以抑制成膜过程中 TBT 彻底水解,减小蜂窝状结构的孔径,提高成膜的效果. IR、XRD 分析结果表明,成膜过程中 TBT 发生了部分水解,形成了氢氧化物水合物,水解产物通过共价键或氢键连接在 PMMA 中亲水性的酯基上,从而使无机组分“锚定”在聚合物上.该复合膜可以作为前体膜而用于制备多孔蜂窝状结构的 TiO_2 膜.

REFERENCES

- 1 Zakhidov A A, Baughman R H, Lqbal Z, Cui C X, Khayrullin I, Dantas S O, Marti D J, Ralchenko V G. *Science*, 1998, 282(5390): 897 ~ 901
- 2 Vlasov Y A, Yao N, Norris D J. *Adv Mater*, 1999, 11(2): 165 ~ 169
- 3 Hoa M L K, Lu M H, Zhang Y. *Adv Colloid Inter Sci*, 2006, 121(1-3): 9 ~ 23
- 4 Widawski G, Rawiso B, Francois B. *Nature*, 1994, 369: 387 ~ 389
- 5 Bunz U H F. *Adv Mater*, 2006, 18(8): 973 ~ 989
- 6 Zhang K, Zhang L, Chen Y. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(20): 2024 ~ 2028
- 7 Wong K H, Davis T P, Barner-Kowollik C, Stenzel M H. *Polymer*, 2007, 48(17): 4950 ~ 4965
- 8 Lu M H, Zhang Y. *Adv Mater*, 2006, 18(23): 3094 ~ 3098
- 9 Huang Zhihua(黄智华), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (4): 434 ~ 438
- 10 Ding Yanyan(丁严艳), Xu Liang(徐亮), Chu guohai(储国海), Fu Jianan(傅建安), Zhou Guojun(周国俊), Hu Gengsheng(胡更生). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (9): 942 ~ 948
- 11 Liu Lei(刘磊), Wang Wenping(王文平), Jie Xiaoxiao(揭晓晓), Cao Hengming(曹恒明), Fei Ming(费明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (1): 10 ~ 14
- 12 Shen Yanming(申延明), WU Jing(吴静), LU Xin(卢欣), Tang Yangjun(唐杨军), Liu Dan(刘丹), Li Changlong(李长龙), Li Tianshu(李天舒). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2009, 30(7): 1464 ~ 1468
- 13 Zhao Xiaoyong(赵晓勇), Cai Qing(蔡晴), Shi Guixin(石桂欣), Shi Yanqiao(施艳莽), Chen Guanwen(陈观文). *Membrane Science and Technology(膜科学与技术)*, 2004, 24(2): 1 ~ 6
- 14 Xu Y, Zhu B K, Xu Y Y. *Polymer*, 2005, 46(3): 713 ~ 717
- 15 Song Linyun(宋林云), Wu Yucheng(吴玉程), Ye Min(叶敏), Xie Ting(解挺). *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 2007, 38(A06): 2143 ~ 2145
- 16 Leng Yingli(冷映丽), Shen Xiaodong(沈晓冬), Cui Sheng(崔升), Huang Dong(黄东), Teng Kaiming(滕凯明). *Materials Review(材料导报)*, 2008, 22(Z1): 169 ~ 171
- 17 Yuwono A H, Liu B H, Xue J M, Wang J, Elim H I, Ji W, Li Y, White T. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2978 ~ 2987
- 18 Wang S, Wang M, Lei Y. *Mater Sci Tech*, 1999, 18(24): 2009 ~ 2012
- 19 Khaled S M, Sui R H, Charpentier P A, Rizkalla A S. *Langmiur*, 2007, 23(7): 3988 ~ 3995
- 20 Zhao H J, Shen Y M, Zhang S Q, Zhang H M. *Langmiur*, 2009, 25(18): 11032 ~ 11037

PMMA/TBT HONEYCOMB PATTERNED ORGANIC-INORGANIC HYBRID FILMS PREPARED BY BREATH FIGURES METHOD

SHEN Yanming, LIU Dongbin, LIU Dan, LIU Yaqi

(Department of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142)

Abstract Polymethyl methacrylate/tetrabutyl titanate (PMMA/TBT) organic-inorganic hybrid films with honeycomb patterns were prepared by breath figures method. The casting solutions were prepared by adding directly TBT into the chloroform solutions of polymethyl methacrylate. The prepared PMMA/TBT film was used as precursor film to prepared honeycomb patterned TiO_2 film. The prepared films were characterized by SEM, FTIR and XRD. Effects of PMMA concentration, PMMA/TBT ratio and hydrolysis inhibitor were investigated. It was showed that when the PMMA concentration was too low, the condensed water drop could not be wrapped and stabled by PMMA, on the other hand, when the PMMA concentration was too high, the condensed water drop could not sink into the solution and gathered on the surface, resulting in combination of condensed water drops, the perfect honeycomb patterned films were obtained at the suitable PMMA concentration range from 20 mg/mL to 30 mg/mL. It was also found that the honeycomb patterned structure could not be formed at PMMA/TBT ratio not more than 1 owing to the increase in the hydrophilicity of casting solutions with more TBT. The honeycomb patterned pores were not perforative. The perfection of honeycomb structure could be improved and the diameter of the pores could be decreased by addition of *iso*-propanol to depress the thorough hydrolysis of TBT, and the suitable *iso*-propanol concentration was less than 10 mg/mL. It was deduced from FTIR and XRD results that, during the formation of the film, partial hydrolysis of TBT occurred and titanium hydrogen oxide hydrates were formed. These hydrates combined to the ester group of PMMA by covalent or hydrogen band, as a result, the inorganic components were anchored to PMMA. This hybrid film could be used to prepare honeycomb patterned porous TiO_2 films.

Keywords Breath Figures, Ordered porous film, Honeycomb pattern, Organic-Inorganic hybrid film