

三维骨架聚合物的孔径调控及其滤光效应^{*}

张瑞丰^{**} 龙能兵

(宁波大学材料科学与化学工程学院 宁波 315211)

摘 要 利用二阶段相分离控制方法制备不同孔径的三维骨架聚合物及配位聚合物材料. 在第一阶段的反应诱导相分离中, 通过加入十二烷基苯磺酸作为相分离抑制剂, 控制了环氧树脂在聚乙二醇介质中固化反应的相分离速率和程度; 在第二阶段, 将处于亚稳状态的聚合物用 ZnSO_4 或 CdSO_4 水溶液处理, 在配合作用的推动下发生二次相分离, 并稳定三维骨架结构, 最终实现了在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 范围内调节孔径大小. 研究了三维连续孔道在充满二乙烯基苯高折光液体后的滤光特性, 通过引入金属离子改变固体材料折射率的方法, 验证了光在高折光液相中的全反射效应, 并从定性角度建立三维骨架材料的孔径及分布与透射光波长范围之间的关系, 对新光学现象给出了初步解释.

关键词 三维骨架结构, 反应诱导相分离, 离子诱导相分离, 光过滤效应, 全反射

多孔聚合物作为泡沫材料、微孔滤膜以及色谱载体等方面有着广泛的应用, 孔径的调控是制备这类材料的首要考虑因素. Kiefer 等首先利用反应诱导相分离的方法制备交联结构的聚合物多孔材料, 其中使用的分散相是一种惰性的低分子量液体^[1~3]. 反应诱导相分离, 特别是利用环氧树脂固化过程来诱导相分离的多相体系已经被广泛而深入的研究^[4~18]. 通过相分离的控制来调节孔径尺寸需要有相图、反应动力学以及相分离热力学方面的相关数据. 聚合反应与相分离之间的速率竞争被公认为决定成核生长机理与旋节线相分离机理的关键因素^[5]. 无论是何种机理最终的形貌主要取决于体系的组成, 如果聚合物的体积分数在相分离图中临界区的外面, 那么最终形貌必然是颗粒状分散相被另一连续相包围, 若体积分数落在临界点附近, 就有可能形成各种特殊的形貌, 其中包括双相连续结构^[19].

在我们以前的工作中, 利用环氧树脂在聚乙二醇 1000 与聚乙二醇 2000 混合介质中的固化制备得到具有双相连续结构的共混体系, 用水除去聚乙二醇相就得到三维骨架结构的聚合物^[20], 并且首次观察到三维骨架结构聚合物新的光学性质, 即在互相连通的孔道中充满高折光液体时, 聚合物从白色变成透明且产生特殊的颜色, 显然颜色的出现不是由于聚合物本身光吸收造成, 也不

是液体光吸收造成, 我们初步认为是由于光在相互连通的三维孔道中以全反射方式传输造成, 虽然三维骨架结构并不有序, 但是孔道的互相连通仍然为光的传输提供了可能, 这种光学效应必然与三维骨架的结构参数有关. 为了进一步研究骨架结构的孔径与滤光效应的关系, 本文首先采用二阶段相分离的控制方法制备了具有不同孔径大小的三维骨架结构, 然后利用在不同孔径的三维骨架聚合物内填充高折光液体, 造成上述光学效应, 通过测定吸收光谱研究其滤光现象, 并进一步讨论了孔径以及材料折光系数对光学效应的影响.

二阶段相分离控制是调节三维骨架结构的有效方法. 所谓二阶段控制就是指反应诱导相分离与离子诱导相分离相结合. 在反应诱导阶段, 极性基团之间形成氢键网络是相分离的驱动力(见图 1 中的虚线圈). 为了让相分离停留在某一程度同时又不影响聚合反应的进行, 我们加入十二烷基苯磺酸 (DBSA) 来抑制相分离, 十二烷基苯磺酸能将固化剂二亚乙基三胺质子化形成复合物盐, 因而影响极性基团之间氢键网络的形成, 可以非常有效地抑制相分离的发生. 由于抑制剂的使用当量远低于固化剂的当量, 因而它的加入不会影响聚合反应的顺利进行, 这样就可以实现第一阶段相分离的控制. 第二阶段的离子诱导相分离是

^{*} 2008-12-29 收稿, 2009-05-08 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20674041)和宁波大学王宽诚基金资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: zhangruifeng@nbu.edu.cn

基于聚合物能与 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} 离子配合的特性,当第一阶段得到的聚合物在除去抑制剂后再与金属离子相互作用时,相分离就会重新启动,此时化学键没有被破坏,原有的三维骨架结构始终可以保

持,只是三维孔道与骨架的尺寸发生了改变.通过孔径分布的测定以及透射电镜的结构表征证明了二阶段控制方法能够实现三维骨架结构的孔径调节.

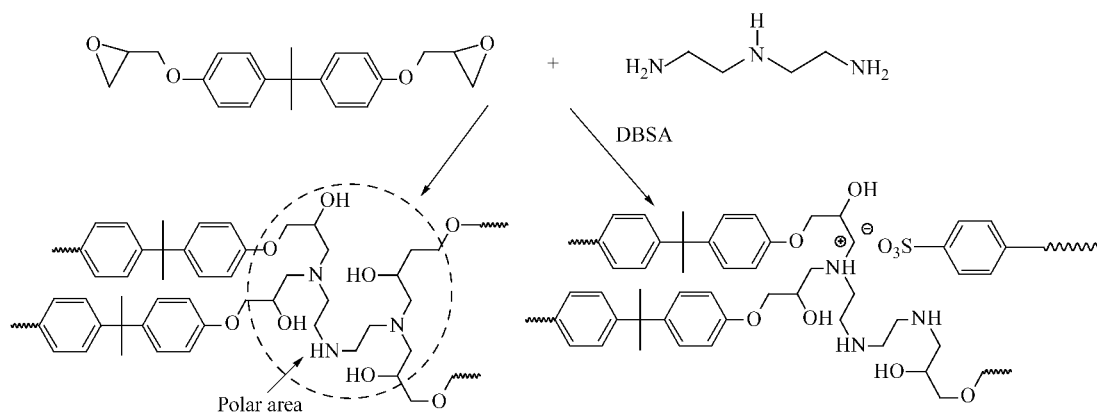


Fig. 1 Possible mechanism for the effect of dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) on the phase separation

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双酚 A 型环氧树脂 (牌号 E-44) 由无锡树脂公司提供, 二亚乙基三胺 (化学纯), 十二烷基苯磺酸 (化学纯), 硫酸锌 (分析纯), 硫酸镉 (分析纯), 聚乙二醇 1000, 聚乙二醇 2000 和二乙烯基苯 (邻、对位异构体总含量 90%) 由上海试剂公司提供.

三维骨架结构分析, 样品经超薄 (70 nm) 切片后用 JSM-T220, JEOL 透射电子显微镜 (TEM) 进行分析, 聚合物中的金属离子正好起到了染色的作用. 采用美国 Nicolet PROTEGE 460 型红外光谱仪测定红外光谱, 用 KBr 粉末压片. 样品的 SEM 用 Hitachi S4800 扫描电镜进行分析.

1.2 反应诱导相分离

环氧树脂与聚乙二醇 2000 的量分别为 16.0 g 和 4.0 g, 聚乙二醇 1000 和十二烷基苯磺酸的量按一定比例调节, 但总量控制不变, 这样聚合物的体积分数就能保持不变. 以上物质混合后加热熔化, 经过搅拌形成澄清溶液, 在强烈搅拌下加入 4.0 g 二亚乙基三胺, 在反应初期体系保持均相, 然后将反应液体倒入一个聚四氟乙烯的模具中, 在 70℃ 下反应 3 h. 固化后将样品取出并放入 5 wt% 的氢氧化钠水溶液中浸泡, 然后用清水浸泡数次至液体显示中性, 这样就能完全除去聚乙二醇和十二烷基苯磺酸. 处理后的聚合物样品

浸泡在清水中待用.

1.3 离子诱导相分离

将上述样品首先浸泡在 ZnSO_4 或 CdSO_4 饱和溶液中约 5 h, 这时可以观察到原来柔软的聚合物样品逐渐变硬, 但是样品形状与尺寸没有明显的变化, 处理后的样品再用清水反复浸泡洗涤, 直到洗液中不再有金属离子为止, 然后将样品放在真空中常温干燥后备用, 聚合配合物的重量要对应应的聚合物分别增加 25% (ZnSO_4) 和 32% (CdSO_4).

1.4 孔径分布测定

采用美国 MICROMERITICS AUTO-PORE 9200 型自动汞压仪测定三维骨架聚合物的孔径分布, 高压测孔压力为 300 MPa, 孔径测定范围在 3 nm 到 11 μm 之间. 其原理是, 把多孔材料的每个孔道看做是一个毛细管, 利用汞对固体表面的不可浸润性, 当把汞以一定的压力压入毛细管时, 此时所加的压力与毛细管半径之间满足如下关系:

$$P = 2\pi r \sigma \cos(\pi - \theta)$$

其中, P 为外界施加给汞的总压力, MPa; r 为毛细管半径, μm ; θ 为汞对测量材料的浸润角, 值在 $135^\circ \sim 142^\circ$ 之间; σ 为测量温度下汞的表面张力, N/cm^2 . 由此可得 r 满足以下关系:

$$r = -2\sigma \cos\theta / p$$

一般, $2\sigma \cos\theta$ 可以近似地取 $7.5 (\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$, 只要知道孔压力 p , 就可计算出在此压力下进入孔

道的最小半径. 只要通过改变压力从 p_1 到 p_2 , 即测量出单位重量试样在 p_1 和 p_2 下所压入的汞体积变化, 不断连续改变 p 时, 就可测量出不同孔级孔中的汞量体积. 根据所加的压力大小及其对应的压入累积体积, 做出 P - V 积分曲线, 从而求出毛细管直径与累积体积的关系, 进行微分即确定孔径按体积的分布量, 从而得到试样的孔径分布.

1.5 吸收光谱与折光指数测定

干燥后的片状样品 (3 mm × 8 mm × 25 mm) 在室温下先浸泡在二乙烯基苯中, 随着二乙烯基苯渗入到样品的孔道, 白色的样品迅速变成透明, 而且不同的样品对应不同的颜色. 将浸泡后的样品用分光光度计测量不同波长下的吸光度, 得到吸收光谱. 固化前的环氧树脂以及二乙烯基苯液体的折光指数用阿贝折光仪在 20℃ 下测定. 聚合物固体样品的折光指数按照标准方法 (ASTM D542-90) 测定.

2 结果与讨论

2.1 反应诱导相分离控制

使用十二烷基苯磺酸作为相分离抑制剂能有效控制环氧树脂在聚乙二醇介质中固化过程的相分离. 表 1 列出了反应条件以及相分离控制效果, 保持聚乙二醇 1000 与十二烷基苯磺酸的总量不变, 调节它们的比例就可以控制相分离的速率. 相分离的速率主要通过雾点 (cloud point) 出现的时间来判断, 雾点的出现意味着多相结构形成, 且相尺度与光波长接近. 实验结果表明, 增加十二烷基苯磺酸加入的量可以明显延长雾点出现的时间. 当十二烷基苯磺酸的用量大于或等于 5 g 时, 雾点不再出现, 也就是说相分离永远不会发生, 该聚合体系就成为均相的溶液聚合. 相分离越慢其进展的程度就越低, 随着十二烷基苯磺酸用量的增加聚合物多相体系的状态从白色逐渐变成半透明, 最后变成完全透明, 这说明其相分离程度越来越低. 当固化后得到的产物用水除去 PEG, 然后再用碱溶液洗去十二烷基苯磺酸, 得到的聚合物状态也与抑制剂用量有关, 十二烷基苯磺酸用量的增加导致聚合物变软, 说明氢键网络无法充分形成, 体系处在亚稳定状态. 表 1 中只有 polymer 1 具有稳定的三维骨架结构 (见图 2), 从中可以看出互相连通的三维孔道和三维骨架, 它来自于环氧树脂基聚合物/聚乙二醇双相连续体系. 其它样品都处在亚稳定状态, 其多孔结构只能在水中

存在, 一旦干燥就会导致孔道坍塌, 无法用扫描电镜观察它们的结构.

Table 1 Conditions for the reaction-induced phase separation				
Polymer sample	PEG1000 (g)	PEG2000 (g)	DBSA (g)	Reaction time before cloud point (min)
1	28	4	0	15
2	27	4	1	32
3	26	4	2	65
4	25	4	3	98
5	24	4	4	134
6	23	4	5	No phase separation

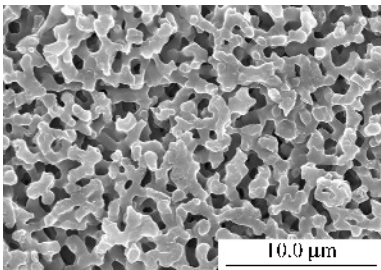


Fig. 2 SEM image of 3D skeletal polymer (polymer 1)

2.2 离子诱导相分离

从第一阶段获得的亚稳态聚合物可以在金属离子诱导下重新产生相分离, 并使三维骨架结构得到稳定. 固化剂具有螯合金属离子的能力, 固化后的环氧树脂是高分子配体, 在金属离子的作用下聚合物的微相结构因形成新的高分子配合物而发生变化. 与此同时, 无机盐中的负离子也会影响相分离, 如果用 ZnCl_2 或 CdCl_2 来处理聚合物, 实验中没有发现有相分离发生. 说明在形成高分子配合物时, SO_4^{2-} 离子同样起到了重要的作用, 它可以与聚合物上的极性基团形成氢键网络, 从而推动相分离的进行, 而 Cl^- 离子却没有同样的功能. 图 3 是 polymer 4 和其与 ZnSO_4 形成的配合物的红外光谱, 在 1120 和 1036 cm^{-1} 处的吸收峰为硫酸根的伸缩振动, 611 cm^{-1} 为硫酸根的变形振动吸收峰, 说明配合物中有 ZnSO_4 存在, 同时又可在 3250 cm^{-1} 处发现一个肩峰, 这是氢键网络形成的标志, 红外光谱数据能够说明聚合物与硫酸盐的相互作用. 图 4 给出了不同孔径的三维骨架样品超薄切片的透射电镜结果, 骨架 (黑色区域) 与孔道 (白色区域) 是双相连续的, 说明三维骨架结构在第二阶段相分离中能够保持. 另外, 孔径与骨架的尺寸与第一阶段中 DBSA 的使用量有关, 用量越多, 第一阶段相分离抑制越彻底, 在第二阶段中相分离有更大的余地改变骨架结构,

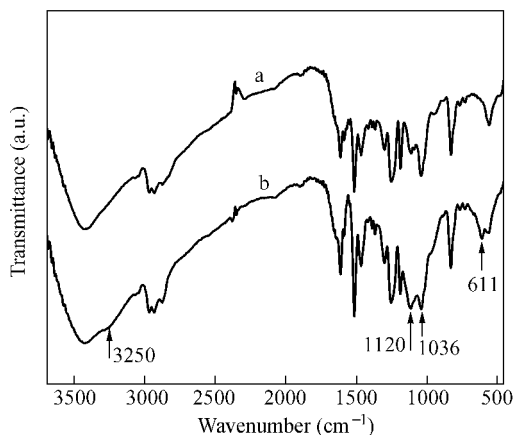


Fig. 3 FTIR spectra of polymer **4** (a) and the complex of polymer **4**/ ZnSO_4 (b)

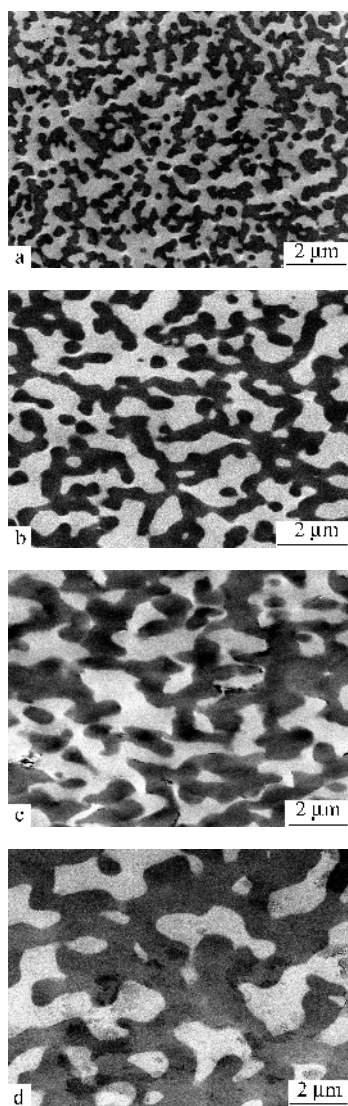


Fig. 4 TEM images of complexes of ZnSO_4 with polymer **1** (a), polymer **2** (b), polymer **3** (c) and polymer **4** (d)

变化的范围不是很大, 大约在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间, 大于 $2 \mu\text{m}$ 的孔径比较难得到. 图 5 是用汞压法测得的三维骨架结构的孔径分布结果. 图中孔径分布曲线随 DBSA 用量的增加而向大尺寸方向移动, 孔径分布的宽度没有发生明显的变化, 汞压法测得的孔径数值与透射电镜观察结果基本一致. 上述结果进一步证明了二阶段法相分离控制的可靠性. 在离子诱导相分离中, 非共价键起到了推动相分离的作用, 它是一种伴随形貌变化的物理交联过程.

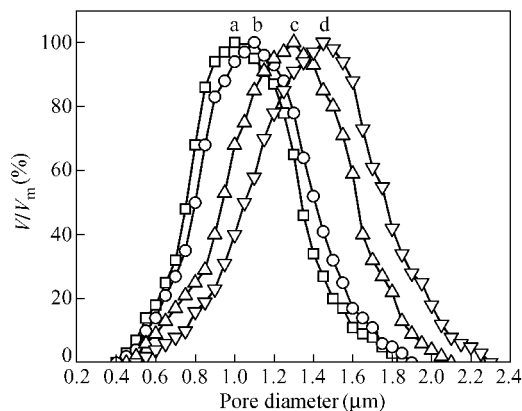


Fig. 5 Pore distribution of 3D skeletal complexes prepared by the interaction of ZnSO_4 with polymer **1** (a), polymer **2** (b), polymer **3** (c) and polymer **4** (d)

2.3 金属离子对光学性质的影响

单纯的 polymer **1** 及其与 ZnSO_4 和 CdSO_4 形成高分子配合物, 在渗透二乙烯基苯后表现出光学效应, 所测得的吸收光谱如图 6 所示. 曲线 (a) 对应的是 polymer **1**, 它的吸收光谱有一个向下凹陷的窄分布峰, 最低吸收的峰位在 430 nm , 在这个波长附近的光是可以透过三维骨架的, 因此这可以被看成是光学窗口, 其它波长的光就不能透过. 曲线 (b) 对应的是 polymer **1** 与 ZnSO_4 形成的配合物, 它的凹陷峰位移到 495 nm , 同时峰形变宽, 说明这种材料仍然具有可透过的光学窗口. 我们发现 polymer **1** 与 CdSO_4 形成的配合物没有类似的光学性质, 其吸收光谱 (曲线 c) 只有一个小的凹陷, 没有出现光学窗口. 金属离子与聚合物形成配合物, 主要是改变了材料的折光指数. 文献报道固化前的环氧树脂的折射率为 $1.567^{[21]}$, 我们测量的值为 1.568 , 将环氧树脂与二亚乙基三胺按 $4/1$ 的重量比混合固化, 所得聚合物的折射率为 $1.566 \sim 1.567$, 我们所使用的二乙烯基苯的折射率为 $1.580 \sim 1.581$, 这就符合了光在液体介质

最后得到的孔径与骨架尺寸就越大. 但是孔径的

中发生全反射的条件,即液体的折射率必须高于聚合物固体.对于一般的聚合物而言,其折射率通常都会高于一般的液体物质,所以尽管多孔聚合物已经被广泛研究,但是滤光效应一直没有被发现.由于我们使用了较多的低折射率固化剂二亚乙基三胺,因而导致固化后的环氧树脂具有比二乙烯基苯低的折射率,具备了滤光效应产生的必要条件.为了进一步研究无机盐对聚合物折射率的影响,我们将上述环氧树脂与二亚乙基三胺固化后的聚合物再用 ZnSO_4 和 CdSO_4 的溶液处理,测得所形成配合聚合物的折射率分别为 1.574 ~ 1.576 和 1.591 ~ 1.593. 从实验数据来看,金属离子的引入会提高材料的折射率,由于镉离子是重金属离子, CdSO_4 的引入更能提高材料的折射率,以至于高出二乙烯基苯的折射率,因而在吸收光谱中看不到光学窗口,从一个方面验证了滤光现象是由光在连续液相中的全反射造成.但是光凭这点还不能完全解释滤光现象,因为全反射现象不一定有滤光效应,所以造成滤光效应的另一个重要原因是材料特殊的三维孔道结构.

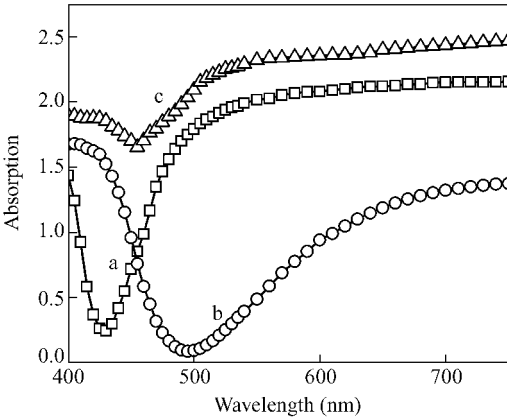


Fig. 6 Absorption spectra of pure polymer 1 (a) and complexes of polymer 1/ ZnSO_4 (b), polymer 1/ CdSO_4 (c)

2.4 孔径对滤光效应的影响

针对 4 种不同孔径的三维骨架材料,用相同的方法使其浸泡在二乙烯基苯中,获得透明的样品,其实际的光学效果如图 7 所示,我们使用不同孔径的材料得到了不同颜色的样品,这种光学效果以往从未被发现.为了进一步比较其差别,我们分别测得吸收光谱,其结果如图 8 所示.4 条曲线基本上是按照孔径从小到大的顺序向长波长方向移动,对应的三维骨架材料的孔径大小及分布分别用汞压法和透射电镜测量过,所以该结果验证

了孔径大小与光学窗口的波长位置之间存在对应关系,同时也进一步验证了光线在三维连续孔道中的全反射的解释.当一束白光穿过三维骨架结构时,只有一定波长范围的光能透过,这个波长范围与材料的孔径大小及分布存在匹配性.以上实验结果只是定性的给出了孔径与滤光性的关系,目前还无法获得定量的关系,主要是由于三维骨架是无序的结构,孔径存在一定的分布,这样就会影响光学窗口的宽度.探讨光学窗口宽度与孔径尺寸与分布之间的关系,建立某种对应的数学关系,其意义在于可以建立一种新的测量三维骨架聚合物孔径分布的光学方法.

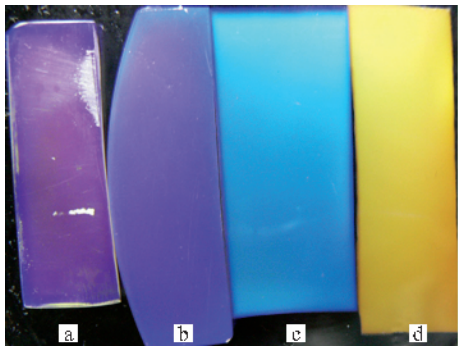


Fig. 7 Optical photographs of light-filtrating effect of DVB-filled complexes prepared by interaction of ZnSO_4 with polymer 1 (a), polymer 2 (b), polymer 3 (c), and polymer 4 (d)

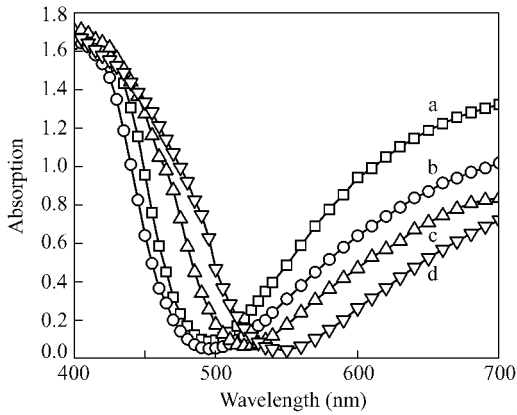


Fig. 8 The absorption spectra of DVB-filled complexes prepared by interaction of ZnSO_4 with polymer 1 (a), polymer 2 (b), polymer 3 (c), and polymer 4 (d)

3 结论

使用二阶段相分离控制方法制备具有三维骨架结构的聚合物及配合聚合物材料,在第一阶段的反应诱导相分离中,通过加入十二烷基苯磺酸抑制了环氧树脂在聚乙二醇介质中固化反应的相

分离速率和程度,所获得的处于亚稳状态的聚合物再与 ZnSO_4 或 CdSO_4 作用,通过配合作用推动相分离的发生,并使三维骨架结构稳定.利用透射电镜和汞压法表征三维骨架结构,证明在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 范围内调节了孔径尺寸.研究了三维骨架结

构所特有的滤光效应,通过引入金属离子改变固体材料折射率的方法验证了光在三维连续孔道中的全反射效应,从定性的角度获得三维骨架材料的孔径大小及分布与光学窗口波长范围之间的匹配关系,给出了新光学现象的初步解释.

REFERENCES

- 1 Kiefer J, Hilborn J G, Hedrick J L. *Polymer*, 1996, 47: 5715 ~ 5719
- 2 Kiefer J, Hilborn J G, Manson J A, Leterrier Y, Hedrick J L. *Macromolecules*, 1996, 29: 4158 ~ 4160
- 3 Kiefer J, Cha H J, Yoon D Y, Hedrick J C, Hilborn J G, Hedrick J L. *Macromolecules*, 1996, 29: 8546 ~ 8552
- 4 Nauman E B, He D Q. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 1999 ~ 2004
- 5 Williams R J J, Rozenberg B A, Pascault J P. *Adv Polm Sci*, 1997, 128: 95 ~ 156
- 6 Inoue T. *Prog Polym Sci*, 1995, 20: 119 ~ 153
- 7 Glotzer S C, Dimarzio E A, Muthukumar M. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 2034 ~ 2042
- 8 Lin Y H, Ren H, Wu Y H, Liang X, Wu S T. *Opt Express*, 2005, 13: 468 ~ 473
- 9 Zucchi I A, Galante M J, Borrajo J, Williams R J J. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 676 ~ 680
- 10 Chen P K, Rey A D. *Macromolecules*, 1996, 29: 8934 ~ 8938
- 11 Chen P K, Rey A D. *Macromolecules*, 1997, 30: 2135 ~ 2142
- 12 Lee K W D, Chen P K, Feng X S. *Macromol Theory Simul*, 2003, 12: 413 ~ 419
- 13 Oh J, Rey A D. *Comput Theor Polym Sci*, 2001, 11: 205 ~ 210
- 14 Stubbs J M, Durant Y G, Sundberg D C. *Comptes Rendus Chimie*, 2003, 6: 1217 ~ 1222
- 15 Sutton D, Stanford J L, Ryant A J. *J Macromol Sci Phys*, 2004, B43: 233 ~ 241
- 16 Swier S, van Mele B. *Polymer*, 2003, 44: 2689 ~ 2694
- 17 Kim B S, Chiba T, Inoue T. *Polymer*, 1995, 36: 43 ~ 47
- 18 Girard-Reydet E, Sautereau H, Pascault J P, Keates P, Navard P. *Polymer*, 1998, 39: 2269 ~ 2275
- 19 Soule E, Garcia De La Mata M, Borrajo J, Oyanguren P A, Galante M J. *J Mater Sci*, 2003, 38: 2809 ~ 2814
- 20 Zhang R, Zhang L. *Polym Bull*, 2008, 61: 671 ~ 677
- 21 Hoppe C E, Galante M J, Oyanguren P A, Williams R J J, Girard-reydet E, Pascault J P. *Polym Eng Sci*, 2002, 42: 2361 ~ 2368

SELECTIVE LIGHT TRANSMISSION THROUGH 3D SKELETAL POLYMERIC COMPLEXES WITH CONTROLLABLE PORE SIZE

ZHANG Ruifeng, LONG Nengbing

(*Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211*)

Abstract A new method for synthesizing 3D skeletal polymers and coordinating polymer materials with controllable pore sizes is reported. The new method was based on a two-step phase separation, in the first step the curing reaction of epoxy resin in PEG medium was inhibited by using dodecylbenzenesulfonic acid to control the rate and extent of reaction induced phase separation; in the second step the obtained polymers in metastable state were treated with ZnSO_4 or CdSO_4 aqueous solutions to restart the phase separation and stabilize the 3D skeletal structures, under the effect of coordination the pore sizes could be adjusted in a range of $1 \sim 2 \mu\text{m}$. The light filtrating properties were studied through the filling of 3D continuous pores with divinyl benzene as a highly refractive liquid. The optical window appeared on the absorption spectra results from a total reflection of light in the 3D continuous liquid phase, which was verified by changing the refractive index of solid materials through the introduction of ZnSO_4 and CdSO_4 in polymer matrix. A qualitative relationship has been established between the wavelength range of transmitting light and the pore size with its distribution in a 3D skeleton. The above results presented a fundamental explanation of the new optical phenomenon.

Keywords 3D skeletal structure, Reaction induced phase separation, Ion induced phase separation, Light filtrating effect, Total reflection