

原位自组装形成二氧化硅/十六烷基三甲基 溴化铵纳米网络粒子*

何 静 冯 桃 段 雪**

(北京化工大学可控化学反应科学技术基础教育部重点实验室 北京 100029)

田 明

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 提出了以具有纳米尺寸孔径及孔壁厚度的 MCM-48 作为无机基体、以无机-有机原位自组装的方法形成纳米网络粒子. 研究表明, 在一定实验条件下, 有机相可进入无机相的三维孔道自组装形成立方有序结构的纳米网络复合粒子. 通过研究纳米网络粒子在极性介质和非极性介质中的分散发现, 有机相的存在有利于纳米网络粒子的分散.

关键词 自组装, 纳米网络粒子, 原位形成

由于无机-有机纳米复合材料的优异性能, 已成为国内外材料领域的研究热点之一^[1~4]. 制备无机-有机纳米复合材料的传统方式是在聚合物中添加粒子大小为纳米级尺寸的无机填料, 但因纳米粒子表面能较高易聚集, 不易均匀分散于有机相中, 且由于无机分散相性质与有机连续相性质的巨大差异, 不利于无机-有机界面作用. 针对这种情况, 本文提出了“无机-有机纳米网络粒子”的设想. 网络粒子内部的无机相和有机相以纳米尺寸均匀分布, 完全不同于粒子内部为整体式无机相的性质, 所得纳米网络复合材料将表现出不同于以往的宏观性能, 如可能同时获得增强增韧性能; 网络粒子孔口处的有机相可与聚合物基体产生较强的界面相互作用, 增加二者的相容性, 其效果可能远优于常规表面处理方法; 网络粒子孔内的聚合物可与聚合物基体相同, 也可与聚合物基体不同; 可根据需要设计网络粒子孔内聚合物的种类或分子量分布, 精确调变纳米网络复合材料的性能; 纳米网络粒子既可以以共混方式分布于聚合物基体中, 也可以通过网络粒子外引发基质相聚合, 形成复合材料. 曾有文献报道使用无机-有机杂化组装方法制备复合纳米微粒的无机、有机交替 MD 膜^[5~7], 与先有报道不同的是, 本文所提出的方法是形成无机-有机纳米微粒.

1992 年问世的介孔材料 MCM-48^[8], 具有直

形呈双连续立方排列的三维网络孔道结构, 且孔径分布均一并可在 1.5 ~ 3.0 nm 之间调节; 孔壁较薄 (< 1 nm), 壁厚也可以通过改变合成条件进行调节; 孔发达, 孔隙率可高达 0.8 mL/g. 利用 MCM-48 的纳米尺寸孔径和纳米尺寸孔壁厚度, 在其孔内引入有机相, 则可形成 MCM-48 基无机-有机纳米网络粒子. 结合 MCM-48 的结构特征, 可描绘纳米网络粒子的结构模型. 如图 1 所示^[9], MCM-48 孔内有机相沿三维孔道发展, 无机相为孔壁 (< 1 nm), 有机相充满孔道 (1.5 ~ 3.0 nm), 二者以纳米尺寸相隔; 网络粒子的外表面均匀分布的孔口内为有机相. 可通过多种方式形成无机-有机纳米网络粒子, 除采用将聚合催化活性中心引入介孔材料内孔表面、在孔内原位聚合形成无机-有机纳米网络粒子的方法^[10]外, 还可通过有机模板剂与无机物种的协同作用、原位自组装形成无

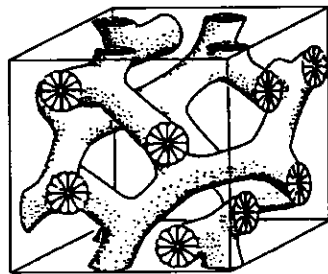


Fig. 1 Schematic model of MCM-48 based nano-composite structure

机-有机纳米网络粒子.以模板剂直接作为有机相,不仅可降低成本,还可避免模板剂脱除过程可能造成的环境污染.

1 实验部分

1.1 无机-有机自组装

以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,以十六烷基三甲基溴化铵(CTABr)为模板剂,在 $\text{pH} = 10 \sim 12$ 的条件下进行无机硅物种和有机模板剂的自组装.具体合成步骤如下:将 CTABr 溶于适量去离子水(浓度约为 25 wt%);将一定浓度的 NaOH 溶液在搅拌条件下缓慢滴加入 TEOS,预水解一定时间后将该溶液缓慢滴加入模板剂溶液中.反应混合物的配比为:1TEOS: x NaOH: y CTABr: $62\text{H}_2\text{O}$.搅拌条件下预组装一定时间后置于密闭反应釜中 98°C 水热组装 120 h.改变自组装条件,包括反应混合物配比即 x 和 y 的取值、无机硅源预水解条件、预组装时间、预组装温度.若非特别指明,本文实验操作中,预水解时间为 2 min,预组装时间为 5 min,预组装温度为常温(约 25°C).优选操作步骤如下:称取 12.1 g CTABr 和 38 g 去离子水,缓慢搅拌制得澄清溶液 A;称取 0.89 g NaOH,溶于 20 g 去离子水中制得溶液 B;取称 11.2 g TEOS,搅拌加入 2 g 去离子水,形成溶液 C;将溶液 B 缓慢滴加入不断搅拌的溶液 C 中,滴加完毕后,预水解 2 min,然后将该溶液缓慢滴加入溶液 A 中.预组装 5 min 后,将其置于密闭反应釜中, 98°C 水热晶化 120 h.反应溶液配比为:1TEOS: 0.41NaOH: 0.65CTABr: $62\text{H}_2\text{O}$.

所得样品经充分洗涤,去除未与无机硅源自组装的有机模板剂,然后在 98°C 干燥.

1.2 表征

纳米网络粒子的长程结构以 XRD 表征. XD-D1W 型 XRD 仪, $\text{CuK}\alpha$ 光源($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),电压 40 kV,电流 30 mA,连续扫描,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$,步长 0.02° .

FT-IR 表征在 NICOLET 60S $\times$ B 型傅立叶变换红外光谱仪上进行,分辨率 4 cm^{-1} ,样品与 KBr 按一定比例混合后压片,空气气氛下摄取红外光谱.

TEM 表征在日立 H-800 型透射电镜仪上进行.

纳米网络粒子的粒子尺寸分布、粒子形态由 SEM 和粒径分布仪表征. 250MK3 型扫描电镜仪;

Panasonic WV-BP330 型粒径分析仪,分散介质分别为水和甲苯.

TG-DTA 分析在 PCT-1A 型热分析仪上进行,样品重约为 $5 \sim 10 \text{ mg}$,升温速率 10 K/min ,升温范围为室温 $\sim 800^\circ\text{C}$,气氛为空气.

2 结果与讨论

2.1 反应条件参数对自组装的影响

本工作中,以 CTABr 为有机相,TEOS 为无机硅酸盐物种源,自组装形成立方有序的无机-有机纳米网络粒子结构,为了促进 TEOS 的水解,反应混合物中加入一定量的氢氧化钠.因此,反应体系内主要进行两个反应过程,即 TEOS 的水解过程及无机硅氧阴离子物种与有机阳离子之间的自组装过程.由此推测,TEOS 的水解速度与自组装速度的匹配性是影响自组装过程的因素之一,无机硅氧阴离子的存在形态是影响自组装过程的因素之二.为此,进行了如下条件实验.

2.1.1 碱浓度对自组装的影响 图 2 示出了自组装过程中不同 $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 比时所得样品的 XRD 谱图,此时,反应混合物的配比为:1TEOS: x NaOH: 0.65CTABr: $62\text{H}_2\text{O}$,其它条件同优选操作步骤.由图 2 可知,在 $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.010$ 的条件下所得产物的 XRD 谱图上出现了相应于(211)、(220)和(420)等晶面的衍射峰,与文献报道具有立方有序结构的 MCM-48 的 XRD 谱图完全相同^[8].说明在该条件下最容易得到立方有序结构的网络粒子.提高 $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 比至 0.012 和 0.014 也可形成有序结构,但 2θ 向高角度稍有移动.若继续提高 $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 比至 0.020,则由于碱浓度过高,已基本没有固体物质生成.其原因在于碱浓度

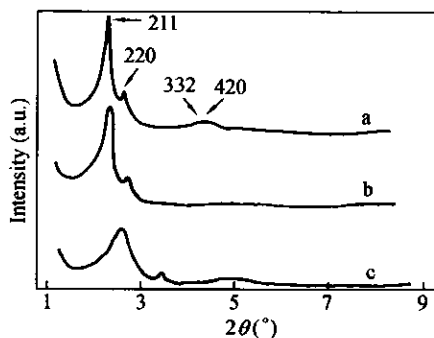


Fig. 2 XRD patterns of the samples produced under various concentrations of basic solution

a) $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.010$ ($x = 0.41$); b) $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.012$ ($x = 0.5$); c) $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 0.014$ ($x = 0.58$)

的大小直接影响 TEOS 水解产物的进一步缩聚, 从而影响其与有机物种的自组装。

2.1.2 无机硅源预水解对自组装的影响 图 3 示出了无机硅源是否预水解条件下所得样品的 XRD 谱图, 此时, 反应混合物的配比为: 1TEOS: 0.41NaOH: 0.65CTABr: 62H₂O, 其它条件同优选操作步骤。由图 3 可知, 预水解 2 min 条件下所得样品出现了 MCM-48 的特征衍射峰, 而未水解条件下合成的样品则出现了相应于(100)和(200)晶面的衍射峰, 与文献报道的层状(Lamellar)结构的 XRD 谱图完全相同^[8]。这一结果说明, 适当时间的预水解对立方有序结构的形成有着决定性的作用, 若缺少预水解过程, 则不能得到立方有序结构, 而出现了层状结构, 形成层状无机-有机纳米网络粒子。

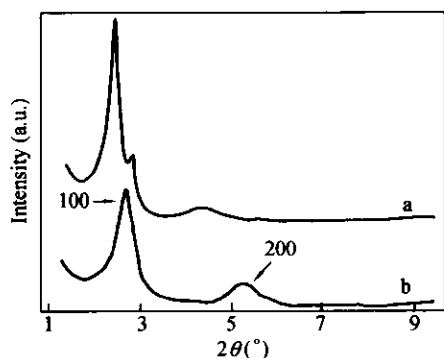


Fig. 3 XRD patterns of the samples produced (a) with pre-hydrolysis and (b) without pre-hydrolysis

2.1.3 有机模板剂用量对自组装的影响 图 4 示出了不同的 CTABr/SiO₂ 摩尔比条件下合成所得样品的 XRD 谱图, 此时, 反应混合物的配比为: 1TEOS: 0.41NaOH: γ CTABr: 62H₂O, γ 等值于 CTABr/SiO₂ 摩尔比, 其它条件同优选操作步骤。由图 4 可知, 摩尔比较低时, XRD 衍射峰(图 4a)显示较低的长程有序性, CTABr/SiO₂ 摩尔比为 0.65 时, 得到了 MCM-48 的特征 XRD 谱图(图 4b), 继续提高 CTABr/SiO₂ 摩尔比, 则逐渐出现层状结构特征衍射峰(图 4c 和 d)。说明在 CTABr/SiO₂ 摩尔比为 0.65 的条件下可组装得到立方有序结构; 当模板剂/SiO₂ < 0.65 时, 制得的样品为无定形; 当 CTABr/SiO₂ > 0.65 时, 制得的样品为层状结构。可见, 控制模板剂的用量可自组装形成不同的无机-有机纳米网络粒子。

2.1.4 预组装时间对自组装的影响 图 5 示

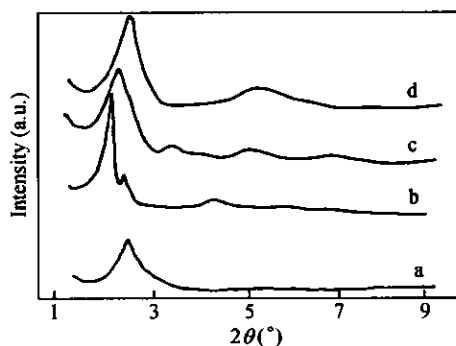


Fig. 4 XRD patterns of the samples produced under various CTABr/SiO₂ ratios

a) CTABr/SiO₂ = 0.325; b) CTABr/SiO₂ = 0.65; c) CTABr/SiO₂ = 1.0; d) CTABr/SiO₂ = 1.5

出了预组装时间不同的情况下所得样品的 XRD 谱图, 此时, 反应混合物的配比为: 1TEOS: 0.41NaOH: 0.65CTABr: H₂O, 其它条件同优选操作步骤。由图 5 可知, 在实验条件下, 预组装 5 min 得到的样品具有 MCM-48 的特征 XRD 衍射峰(图 5a), 较长预组装时间得到的样品具有层状结构的特征 XRD 衍射峰。说明 5 min 的预组装时间对立方有序网络粒子的形成最为有利, 延长预组装时间, 虽有利于 TEOS 的水解, 但不利于立方有序结构的形成。在实验中我们还发现, 在预组装时间为 2~3 min 时, 预组装的溶液由浅黄色的澄清液变为白色浮液。说明此时很可能是无机硅物种与有机模板剂自组装过程的一个突变行为。为了更进一步考察预组装时间对自组装的影响, 曾经任意延长预组装时间, 直至 TEOS 尽可能水解。该条件下合成的产物自组装后为粘状透明溶液, 不能得到固体物质。由这一实验现象可推测, 乙醇存在量

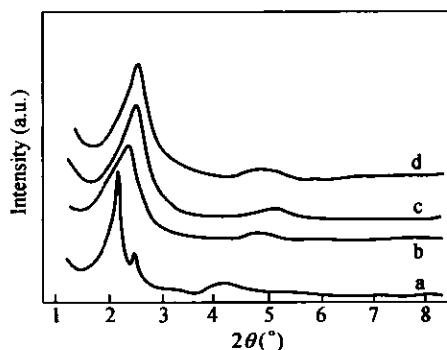


Fig. 5 XRD patterns of the samples produced under various pre-assembly times

a) 5 min; b) 15 min; c) 25 min; d) 35 min

对有机模板剂与无机硅酸盐物种之间的自组装过程有非常明显的影响.乙醇很可能是通过影响模板剂的溶液行为影响自组装过程的.因为乙醇同时具有憎水基和亲水基,既可与模板剂的憎水烷基端相作用,又可与模板剂的亲水离子端及水溶剂作用,从而影响模板剂分子及胶束的排列.

2.1.5 预组装温度对自组装的影响 不同的预组装温度条件下合成所得样品的性状直接反映了预组装温度对自组装的影响.采用优选操作方案,即 $x = 0.41$, $y = 0.65$ 时,由图 6 示出的 XRD 谱图可知,常温下所得样品的 XRD 谱图出现了相应于(211)、(220)和(420)等晶面的衍射峰,说明得到了立方有序结构.若将自组装温度提高至 40℃ 和 70℃,均只得到粘状物质.

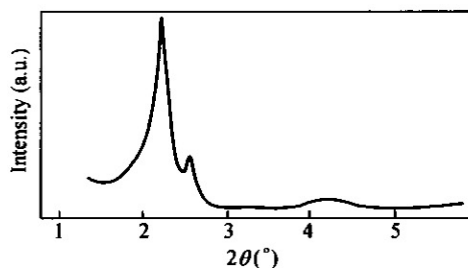


Fig. 6 XRD patterns of the samples produced with pre-assembly at ambient temperature

2.2 MCM-48 基纳米网络粒子的结构及性质

2.2.1 纳米网络粒子的结构特征 由上述讨论可知,在反应混合物配比为 1TEOS:0.41NaOH:0.65CTABr:62H₂O、无机硅源预水解 2 min、常温下预组装 5 min 的条件下最有利于形成立方有序的无机-有机网络粒子.因此,按照上述条件,进行无机-有机原位自组装过程,XRD 谱图说明得到了预想的纳米网络粒子结构.

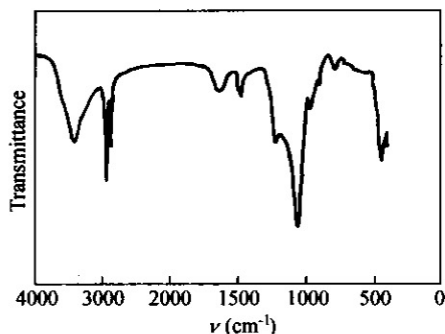


Fig. 7 FT-IR spectrum of inorganic-organic nano-composite structure

图 7 示出了纳米网络粒子的 FT-IR 谱图.相应于—CH₂—链的 2850 cm⁻¹ 和 2920 cm⁻¹ 谱带的出现,由此说明纳米网络粒子内有机相的存在.

在 500℃ 空气气氛下焙烧,将纳米网络粒子内的有机相脱除,由 TEM 图(图 8)可以看到曾被有机相占据的纳米尺寸孔道和无机孔壁.说明通过原位自组装过程确实得到了无机相和有机相以纳米尺寸相隔的纳米网络粒子结构.

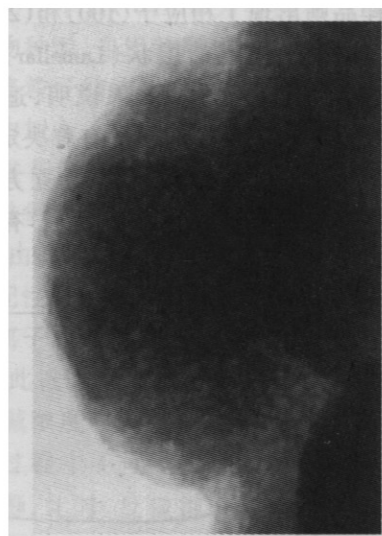


Fig. 8 TEM micrograph of inorganic host (300 thousand multiples)

图 9 示出了纳米网络粒子的 TG-DTA 图.通过对图中 TG 曲线的分析可知,具有立方有序结构无机-有机纳米网络粒子的失重率为 51.52%,即纳米网络粒子中有机相的相对含量为 51.5%.由 TG 曲线可知,有机相的分解温度高于 160℃,有机相的完全脱除温度近 550℃;由 DTA 曲线可知放热峰值温度 T_m 为 343℃.TG 和 DTA 的结果说明,纳米网络粒子内的有机相具有一定的稳定性.

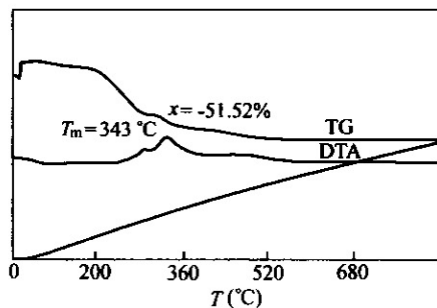


Fig. 9 TG-DTA curves of nano-composite structure

2.2.2 无机-有机纳米网络粒子的分散性质

表 1 示出了 MCM-48 基纳米网络粒子在水和甲苯介质中的分散情况.由表中所给数据可以看到,纳米网络粒子在水和甲苯介质中均集中分布在 0.5 μm 以下,但在水介质中小尺寸粒子所占比例更高.可见 MCM-48 基纳米网络粒子在极性和非极性介质中均可较好地分散,但相比之下,在极性介质中的分散性更好.分析原因,这一结果方面可能是由于无机相具有亲水性,另一方面,有机相中也含有亲水性的季胺基基团.这一结果可能暗示,作为添加粒子,MCM-48 基纳米网络粒子在极性和非极性基体中都能得到很好分散.

Table 1 The dispersivity of nano-composite structure in water and toluene

Particle size (μm)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5
In water	97.97%	2.03%	0%	0%	0%	0%	0%
In toluene	88.61%	11.39%	0%	0%	0%	0%	0%

以萃取方式脱除 MCM-48 基纳米网络粒子内的有机相,改变纳米网络粒子内的有机相含量.由热重分析结果可知,处理 4 h,有机相含量 21.37%;处理 12 h,有机相含量 8.79%.由 SEM 图(图 10)可以看到,有机相含量不同,MCM-48 基纳米网络粒子的均匀情况有所不同.实验条件下,有机相含量为 21.37% 时,纳米网络粒子的尺寸分布相对较均匀.由此可见,有机相含量对 MCM-48 基纳米网络粒子的分散形态有一定的影响.

进一步观察有机相含量不同的纳米网络粒子在不同介质中的分散情况,由表 2 和表 3 所示的结果可知,有机相含量越高,纳米网络粒子在极性及非极性介质中均越容易分散.但网络粒子在非极性介质中的分散受有机相含量的影响更明显,随有机相含量减少,较大粒径的粒子数目增加.这一结果暗示,与传统的无机填充粒子相比,无机-有机纳米网络粒子会更加均匀地分散于聚合物基质中.

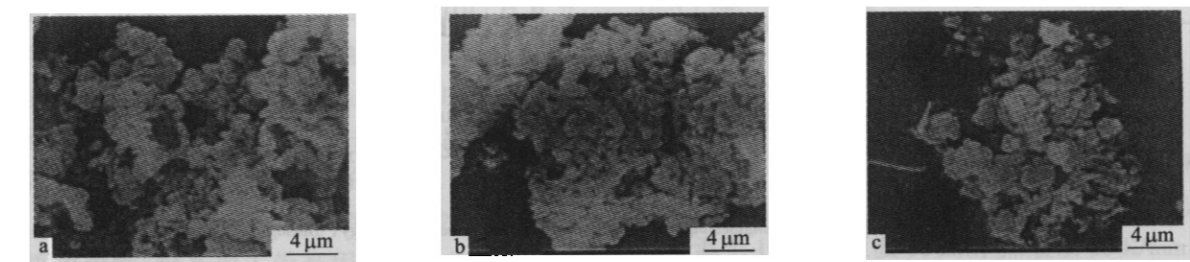


Fig. 10 SEM micrograph of nano-composite structure with various percentages of organic template
a)8.79%; b)21.37%; c)51.52%

Table 2 The granularity distribution of nano-composite structure in water

Particle size(μm)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Organic content 51.51%	97.97%	2.03%	0%	0%	0%
Without organic content	88.07%	7.02%	4.56%	0%	0%

Table 3 The granularity distribution of nano-composite structure in toluene

Particle size(μm)	0.5	1	1.5	2	2.5
Organic content 51.51%	88.61%	11.39%	0%	0%	0%
Without organic content	66.24%	24.76%	7.40%	1.61%	0%

综上所述,本文提出了以具有纳米尺寸孔径及孔壁厚度的 MCM-48 作为无机基体形成纳米网

络粒子的设想,并设计了无机-有机原位自组装形成纳米网络粒子的方法.结果发现(1)在反应混合物配比为 1SiO₂:0.21Na₂O:0.65CTABr:62H₂O、无机硅源预水解、常温下预组装 5 min 的条件下最有利于形成立方有序的无机-有机纳米网络粒子结构;(2)纳米网络粒子在极性介质和非极性介质中均可实现较好的分散;(3)纳米网络粒子内的有机相含量可在 0%~51% 之间变化,有机相含量越高,纳米网络粒子在极性及非极性介质中的分散性越好;有机相含量对纳米网络粒子在非极性介质中分散性的影响尤为明显.

REFERENCES

- 1 Novak B M. *Adv. Mater.*, 1993, 5(6): 422 ~ 433
- 2 Huang Zhihua(黄智华), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (4): 434 ~ 438
- 3 Ou Yuchun(欧玉春), Yang Feng(杨锋), Zhuang Yan(庄严), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fusong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (2): 199 ~ 205
- 4 Chen Yan(陈艳), Wang Xinyu(王新宇), Gao Zongming(高宗明), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (1): 73 ~ 78
- 5 Sun Y P, Hao E C, Zhang X, Yang B, Gao M Y, Shen J C. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1996, 2381 ~ 2382
- 6 Gao M Y, Gao M L, Zhang X, Yang Y, Yang B, Shen J C. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, 2777 ~ 2778
- 7 Yang Bai(杨柏), Huang Jinman(黄金满), Hao Encai(郝恩才), Sheng Jiacong(沈家骢). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 1997, 18(7): 1219 ~ 1226
- 8 Beck J S, Vartuli C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Achmitt K D, Chu C T-W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 10834 ~ 10843
- 9 Fyfe C A, Fu G. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 9709 ~ 9714
- 10 He Jing(何静), Xue Duan(段雪), Howe R F. *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 1999, 57(2): 125 ~ 131

FORMATION OF NANOCOMPOSITE STRUCTURE THROUGH *in situ* SELF-ASSEMBLY OF INORGANIC SILICA PRECURSORS AND ORGANIC TEMPLATE

HE Jing, FENG Tao, DUAN Xue

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, BUCT, Ministry of Deucation, Beijing 100029)

TIAN Ming

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Inorganic/organic nano-composite materials exhibit enhanced performance due to the nano-size effect of the inorganic phase dispersed in the organic matrix. The conventional way to prepare nano-composite materials is to mix nano-dimensional inorganic particles into a polymer matrix. The inorganic particles, however, are usually non-homogeneously dispersed because on energy considerations the aggregation of the inorganic particles is favored. In addition, the distinct difference in surface characters between the discontinuous inorganic phase and continuous organic matrix has an adverse effect on the dispersion of the former. The design of a novel inorganic-organic nano-composite structure is thus put forward in this work. By taking advantage of the nano-sized pore diameter and wall thickness, MCM-48 is proposed as the inorganic component of the novel inorganic-organic nano-composite structure, and the nano-composite structure is proposed to be formed through *in-situ* self-assembly of inorganic silica precursors and organic template. The effects of the conditions including the concentration of alkali solution, pre-hydrolysis step, organic/inorganic molar ratio, pre-assembly time and pre-assembly temperature on the self-assembly have been investigated. The proposed nano-composite structure can be formed with CTABr as the organic template and TEOS as the inorganic precursors. The novel aspect of this nano-composite structure is that the organic phase in the nano-sized pores is isolated by the inorganic phase. The organic template extends along the channels to the openings and is beneficial to the dispersivity of nano-composite particles in both polar and non-polar medium such as water and toluene. The content of the organic template can be varied to optimise the properties of the nano-composites. The inorganic-organic nano-composite particles are expected to be favorable to the interaction between the nano-composite structure and a bulk polymer matrix.

Key words Self-assembly, Nanocomposite, *in situ* Formation