

·研究简报·

单分散聚苯乙烯乳胶有序膜在二氧化硅多孔材料 制备中的模板作用*

杨振忠¹ 齐 凯¹ 刘正平² 王利军² 赵得禄¹

(¹ 中国科学院化学研究所分子科学中心高分子物理开放实验室 北京 100080)

(² 北京师范大学化学系 北京 100875)

关键词 单分散聚苯乙烯乳胶,有序膜,模板,溶胶-凝胶过程

自然界中许多物质经千万年发展进化,具有特殊结构,决定了它们具有奇异特性.人们对此过程非常关注,试图了解其结构-性能关系,从而实现人工合成,仿生学应此而产生.比如天然蛋白石能呈现出鲜艳颜色,其原因在于单分散二氧化硅微球与具有选择性吸收光的某些金属氧化物微粒形成了有序的超晶格结构^[1].为了模拟此过程,人们以单分散二氧化硅或聚苯乙烯微粒形成的胶体晶作为模板,实现蛋白石的人工合成^[2].可以说,模板合成技术是制备有序材料的有效手段.本文以单分散聚苯乙烯乳胶室温形成的有序膜为模板,采用快速溶胶-凝胶方法,制备了聚苯乙烯/二氧化硅杂化物,高温烧蚀除去有机物得到了二氧化硅有序孔材料,并讨论了聚苯乙烯有序膜的模板作用机理.

1 实验描述

用常规种子乳液聚合的方法制备单分散聚苯乙烯乳液^[3],所用乳化剂为含有氧化乙烯链段的阴离子型乳化剂(NPS-25,BASF公司生产),所得微球粒径约为200nm.此乳液室温干燥成膜即制得了模板,厚约200 μ m.此模板具有鲜艳颜色,表明此模板具有高度有序性.在密闭烧杯内,将模板在二氧化硅溶胶^[4]中浸泡1~2天,得到浸有二氧化硅溶胶的聚苯乙烯模板.在大气中室温放置含有硅溶胶的模板约10天进行凝胶化处理,然后在管式烧结炉里5h内程序升温至450 $^{\circ}$ C,保温2h,除去聚苯乙烯模板及其它残留的有机物,从而得到多孔二氧化硅块状物.

烧蚀前后的样品断口真空喷金后,以

HITACHI(S-530)型扫描电子显微镜观察其形貌.

2 模板结构特征分析

乳胶微粒的单分散性指其尺寸、界面层电荷性质相同,组成均一^[5],它们会呈现出丰富的相态结构^[6].其中,胶体晶即乳胶微粒排列成的有序结构非常有趣.值得注意的是,乳胶微粒的界面层(由离子型乳化剂分子形成的介电层,或是由非离子性乳化剂分子形成的水化层)无论对稳定乳胶体系,还是在胶体晶的形成过程都是至关重要的.此界面层决定了乳胶微粒间作用势的空间范围.当微粒间排斥作用的距离增加,体系的固含量低,微粒间将倾向于体心立方BCC(Body-centered cubic)堆积.当体系固含量增加,排斥作用距离变短,微粒间将倾向于面心立方FCC(Face-centered cubic)堆积^[7].当乳胶慢速干燥时,体系中的结构将会实现由BCC向FCC转变.最近,我们发现体系中盐浓度在乳胶膜中具有很大涨落(杨振忠等,未发表结果),这意味着微粒间排斥作用距离不同,导致体系中BCC和FCC结构共存.此外,在结构转变过程中,体系的粘度增加,抑制了结构转变的动力学过程,也导致BCC和FCC结构共存即多晶现象.

乳胶在室温干燥情况下,当体系的固含量达到某一临界值时,空气/乳液界面处的侧向毛细管力(Lateral capillary force)将驱使微粒相互靠近并在其最佳位置排列成有序结构^[8].此有序结构向体系内部逐渐发展,从而形成有序膜.当干燥温度低于最低成膜温度(MFT)时,乳胶微粒虽相互接

* 1998-08-18 收稿,1999-12-21 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29774038);国家科学技术部攀登计划预选项目“高分子凝聚态物理基本问题”资助项目

触但仍将基本保持球状,同时在球-球之间存在孔洞,此孔洞尺寸均一,同样具有空间有序性和连通性.这些孔洞构成了大量类似毛细管的弯月面,保证了外界液体在毛细管力作用下进入到孔洞内^[9],从而实现溶胶-凝胶过程.同时,也注意到微粒在低于 MFT 温度下成膜,微粒外层的乳化剂分子将部分地保留,在孔洞内的介质影响下,将会在有序的孔洞造成特殊的空间,将对进一步的模板合成具有显著影响.

3 样品形态扫描电镜观察

图 1 为样品高温烧蚀后形成的多孔二氧化硅扫描电镜结果.可见,孔尺寸均一并具有空间有序性,这是聚苯乙烯微球在高温烧掉留下的对应孔.此外,孔尺寸较乳胶微粒尺寸有明显降低,这是由于硅凝胶在高温进一步缩合所致.

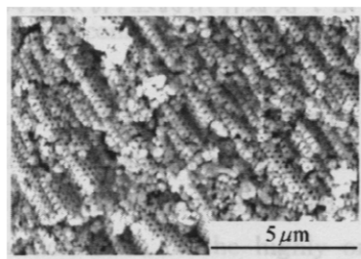


Fig. 1 Scanning electron micrograph of the macroporous silicate after calcination

进一步观察了样品烧蚀前的形态,如图 2~4 所示.图 2 中,在样品表层,聚苯乙烯模板的孔隙全部为硅凝胶所填充并形成网状结构,导致聚苯乙烯微粒模糊.同时也观察到少量棒状结构,这对应着硅形成的棒,而不是聚苯乙烯融合形成的.

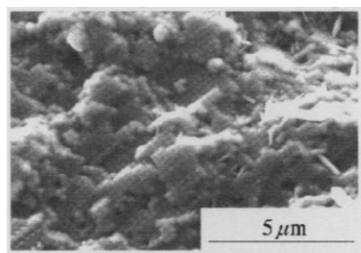


Fig. 2 SEM image of the region close to sample surface before calcination

图 3 为样品深层的形态.聚苯乙烯模板为硅凝胶所包覆,硅以两种结构存在,即二氧化硅微球和串珠结构中间形态,这是硅微球初步缩合的结果.

图 4 对应着样品内部的形态.硅未形成网络,

聚苯乙烯微球清晰可见.另一方面,二氧化硅形成单个微球,几乎没有融合为串珠结构.非常有趣的是,单个硅微球尺寸均匀,并且倾向于在模板的 [111] 面形成六方对称堆积结构,与聚苯乙烯微球共同形成了超格子结构.

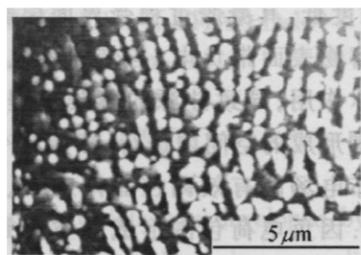


Fig. 3 SEM image of the intermediate region before calcination

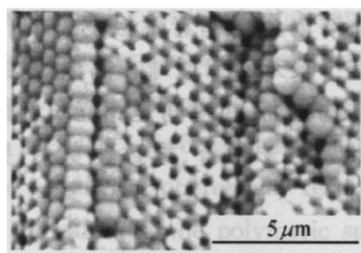


Fig. 4 SEM image of the middle region before calcination

总之,当模板较厚时,从外到内存在硅源的浓度梯度,在样品表层,硅源浓度高,容易形成网络结构同时伴有少量棒状结构;在样品内部,硅源浓度低,硅以微粒形式存在,并且形成某种有序结构;在样品的中间区域,硅以中间态存在,即网络、硅微粒及其形成的串珠结构.

4 模板作用机理讨论

模板技术是合成具有某种结构特征材料的有序手段^[10].在合成过程中,有机物和无机物分子间存在协同作用并且自组装为某种结构,此过程决定于有机和无机物间物种的相互作用,因此,可通过改变有关合成条件如组成、温度,来调节有机物和无机物间的电荷密度、配位关系和空间立构性以实现特定的成核、生长和相转变,从而得到相应的结构.一般认为,有机物和无机物间的静电相互作用^[11]或氢键相互作用^[12~14]对决定样品的结构具有重要影响.

本研究中,在单分散聚苯乙烯乳胶有序膜中进行快速溶胶-凝胶过程形成两种典型相态,即硅的网络结构和二氧化硅均匀球,并且二氧化硅微球排成某种有序结构.我们注意到聚苯乙烯微球

表面的乳化剂分子为含氧化乙烯链段的磺酸盐,硅源溶胶-凝胶过程中产生微量的水与其相互作用形成含有氢键的介电层,将对硅凝胶过程产生影响.在样品表层,硅源浓度高,其凝胶过程受模板界面层影响较小,故形成网络结构.在样品内部,硅源浓度低,其凝胶过程受界面层影响明显.因硅源水解物表面带负电,与带同种电荷的界面层具有排斥作用,导致硅源的凝胶过程被限制在负电荷包围形成的空间内进行,形成单个微粒.这与有序分布电场能有效调控晶体成核、生长过程相类似^[15].因负电荷包围形成的空间是有序的,故二氧化硅微粒也排列为相应的有序结构,其过程如图5所示.除聚苯乙烯微球表面的介电层对二氧化硅溶胶-凝胶过程起到模板调控作用之外,聚苯乙烯微球本身也起着模板复型的作用.其堆砌结构对应于聚苯乙烯微球在高温烧蚀后将留下的有序孔结构,此孔在空间是相互贯穿的,硅网络在高温下将进一步缩合,导致孔变小.另一方面,

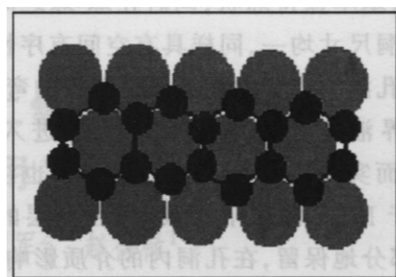


Fig. 5 Schematics of superlattice formed by PS and silicate particles Bigger particles: PS; smaller particles: silicate

有序排列的二氧化硅微粒也将进一步缩合形成相互连接的六元环状结构.

总之,以单分散聚苯乙烯乳胶有序膜为模板,采用快速溶胶-凝胶技术,通过高温烧蚀制备了二氧化硅有序孔材料,并分析了模板结构特征和样品形态,讨论了模板作用机理,特别强调了界面层的性质对模板作用的贡献.

REFERENCES

- 1 Darragh P J, Gaskin A J, Sanders J V. *Scientific American*, 1976, 234 (April): 84~95
- 2 Alfones van Blaaderen. *Science*, 1998, 282: 88~89
- 3 Cao Tongyu (曹同玉), Liu Qingpu (刘庆普), Hu Jingsheng (胡金生). *Principles of the Synthesis of Polymeric Emulsion, Properties & Applications* (聚合物乳液合成原理性能及应用). Beijing: Chemical Technology Publishers, (化学工业出版社), 1997. 360~361
- 4 Wang Ce (王策), Zhang YaHong (张亚红), Dong Lin (董林), Fu Limin (付立民), Bai Yubai (白玉白), Li Tiejin (李铁津), Liu Zhihong (刘志红), Wei Yan (危岩). *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1990, 20(5): 824~826
- 5 Arora A K, Tata B V. *Ordering and Phase Transition in Charged Colloids*, Weinheim: VCH Publishers, Inc. 1996
- 6 Pusey P N, Megen W van. *Nature*, 1986, 320: 340~342
- 7 Gast Alice P, Russel William B. *Physics Today*, 1998 (December): 24~30
- 8 Visschers M, Laven J, van der Linde R. *Prog Org Coat*, 1997, 3: 311~323
- 9 Geoffrey Mason, Norman Morrow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 109: 46~56
- 10 Firouzi A, Kumar D, Bull L M, Besier T, Sieger P, Huo Q, Walker S A, Zasadzinski J A, Glinka C, Nicol J, Margolese D, Stucky G D, Chmelka B F. *Science*, 1995, 267: 1138~1143
- 11 Abdelhamid Sayari, Ping Liu. *Microporous Materials*, 1997, 12: 149~177
- 12 Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, 269: 1242~1244
- 13 Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, 267: 865~867
- 14 Attard G S, Glyde J C, Goeltner C G. *Nature*, 1995, 378: 366~368
- 15 Aizenberg J, Black A J, Whitesides G M. *Nature*, 1999, 398: 495~498

TEMPLATE EFFECTS OF THE ORDERED FILM FORMED FROM MONODISPERSED POLYSTYRENE LATEX

YANG Zhenzhong¹, QI Kai¹, LIU Zhengping², WANG Lijun², ZHAO Delu¹

(¹ *Polymer Physics Laboratory, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

(² *Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 1000875*)

Abstract A method for preparing 3D ordered macroporous silicate materials was developed by using the ordered stacking structure of monodispersed polystyrene latex as a template. By using a modified sol-gel procedure, the ordered template was permeated and filled with silicate, and the title porous materials was formed after removing the template by calcination at high temperature. Moreover, the pores were highly ordered throughout all the sample. After observing the morphological profile of the sample before calcination, it was found that silicate existed in two typical morphologies: monodispersed particles in the cavities and interconnected network within the interstice of the template. The transition morphology was rod-like formed by the condensation of the silicate monodispersed particles. Two aspects concerning with the template effects of the ordered latex film were emphasized: the polymeric spheres may result in orderly packed holes after calcination, and the dielectric interfacial layer surrounding the polymeric spheres may induce the formation of monodispersed silicate spheres with ordered stacking. Both aspects played important roles in the formation of the highly ordered inorganic porous materials by calcination the gel at high temperature.

Key words Monodispersed polystyrene latex, Ordered latex film, Template effects, Sol-gel procedure