

文章编号: 1001 - 2486(2003)04 - 0020 - 04

PMMA 胶体晶体模板法制备有序大孔 SiO₂ 材料*

龙永福, 许 静, 张学鳌, 谢 凯, 肖加余
(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 以自制的单分散的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 微球作为胶体模板, 用正硅酸乙酯、水、乙醇、盐酸等配成溶胶, 填充在微球间空隙, 暴露在空气中 24h 凝胶、陈化。溶胶的配比为正硅酸乙酯: 水: 乙醇: 盐酸 = 6: 3: 4: 1(体积比)。然后通过程序升温焙烧去掉单分散的(PMMA) 微球, 可得有序 SiO₂ 大孔材料。程序升温控制的条件是以 2℃/min 的升温速率升到 300℃, 恒定 5h, 再以 2℃/min 的升温速率升到 550℃, 恒定 10h, 再以 10℃/min 的降温速率降到室温。

关键词: 微球; 聚甲基丙烯酸甲酯; 二氧化硅; 胶晶; 大孔材料

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A

Synthesis of Ordered Macroporous Silica Using Poly(Methyl Methacrylate) Colloid Crystal as Templates

LONG Yong-fu, XU Jing, ZHANG Xue-ao, XIE Kai, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The ordered macroporous silica was synthesized using PMMA latex sphere colloid crystal as template and sol of tetraethyl orthosilicate, water, ethanol and hydrochloric acid as filling fluid. The sol was synthesized according to the volume ratio of Si(OEt)₄: H₂O: EtOH: HCl = 6: 3: 4: 1. The latex spheres were removed by calcinations. Set the temperature program as follows: ramp the temperature at 2℃/min from the room temperature to 300℃, maintain it at 300℃ for 2 hours, ramp the temperature at 2℃/min from 300℃ to 550℃, maintain it at 550℃ for 10 hours, ramp the temperature at 10℃/min from 550℃ to the room temperature.

Key words: latex sphere; Poly(Methyl Methacrylate); silica; colloid crystal; macroporous

无机多孔材料根据它的孔径的大小可分为微孔材料(小于 2nm)、介孔材料(2 ~ 50nm)、大孔材料(大于 50nm) 等三种^[1]。由于大孔材料具有孔径大、分布均匀、排列有序等特点, 在大分子的催化、过滤及分离材料、电池材料以及热阻材料等方面有着广泛的应用前景^[2,3], 尤其是处于亚微米的有序的大孔材料, 其尺寸正好与一般可见光、红外光、紫外光的波长数量级相当, 它可作为具有光子带隙特性的光子晶体的材料, 在光电子及光通讯领域有着广泛的应用前景^[4~6], 近年来已经成为材料领域的研究热点之一。

制备有序大孔材料的主要方法是将单分散无机或高分子微球分散到像水这类液体之中, 利用胶体粒子之间具有短程的排斥力和长程的范德华力, 在重力场或外加力场(如电场、离心场) 作用下将无序的胶体粒子组装成面心立方结构的胶体晶体。利用胶体晶体作为模板, 用无机盐、水、乙醇、盐酸等配成混合溶胶, 然后在模板空隙中填充、去蚀模板, 合成出有序大孔材料^[7]。

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA), 化学纯, 使用前减压蒸馏; 正硅酸乙酯, 化学纯; 无水乙醇, 分析纯; 浓盐酸, 化学纯; 偶氮二异丁基盐酸脒, 化学纯; 去离子水是长沙曙光电子厂提供, 比电阻大于 500kΩ。

* 收稿日期: 2003 - 03 - 10
基金项目: 国家教育部 973 项目(5130702002)
作者简介: 龙永福(1966—), 男, 讲师, 博士生。

1.2 合成单分散聚合聚甲基丙烯酸甲酯微球 (PMMA)

将新蒸的 MMA 和去离子水按一定的比例加入三口烧瓶中, 通入氮气, 搅拌回流。超级恒温水浴加热到反应温度 ($70 \pm 0.5^\circ\text{C}$), 搅拌混合均匀, 搅拌速度为 $350\text{r}/\text{min}$, 在 N_2 的保护下, 加入引发剂, 反应 1.5h 后, 离心沉降、干燥备用。

1.3 聚甲基丙烯酸甲酯胶体晶体生成

将一定量单分散 PMMA 微球分散在水中, 超声震荡 5h 形成胶体溶液, 然后将胶体溶液转移到石英玻璃沉降池中, 在真空干燥器抽真空后, 静置数天后形成乳白色胶体晶体。

1.4 有序 SiO₂ 大孔材料的制备

将沉降在石英玻璃上的胶体晶体填充按正硅酸乙酯: 水: 乙醇: 盐酸 = 6: 3: 4: 1 (体积比) 制成溶胶, 暴露在空气中 24h 凝胶、陈化, 采用程序升温控制, 在通空气的石英玻璃管中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 300°C , 恒定 5h, 再以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 550°C , 恒定 10h, 然后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降到室温, 即可得有序 SiO₂ 大孔材料。

1.5 PMMA 微球和有序 SiO₂ 大孔材料的形貌表征

用 KYKY - 2800 型扫描电镜观察 PMMA 微球和有序 SiO₂ 大孔材料的外貌。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量对合成单分散 PMMA 微球的影响

采用偶氮二异丁基盐酸脒 (AMPMDHC) 为引发剂, 通过无皂乳液聚合合成 PMMA 微球^[8], 微球的粒径和分散系数受到引发剂的用量、单体浓度、反应温度等许多因素的影响。本文在 MMA: H₂O = 20: 80 (体积比) 条件下考察 AMPMDHC 用量对微球的粒径的影响。从图 1 可以看出 AMPMDHC 浓度可以在较大的范围内变化, 能有效地改变微球粒径。图 2 是两种不同引发剂用量的 PMMA 微球的 SEM 图, 从图 2 看出引发剂 (AMPMDHC) 用量越小, 微球粒径越大。原因是随着引发剂浓度的减小, 自由基生成速率减小, 导致结合于大分子链末端的自由基数量减少, 有利于生成产物的粒径增大。

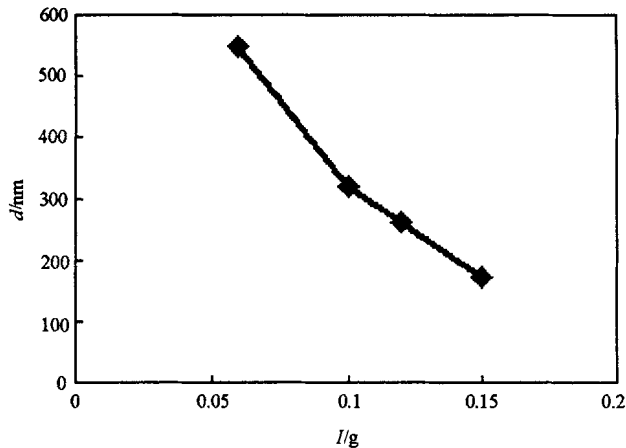


图 1 微球粒径与引发剂用量的关系

Fig. 1 Relation between particle diameter and initiator concentration
MMA: 20ml, W: 100ml, T: 70°C

2.2 PMMA 胶体晶体生成

将 PMMA 微球母液放置在装有 CaCl_2 的干燥器中, 然后抽真空使真空度达到 0.095MPa , 在真空条件

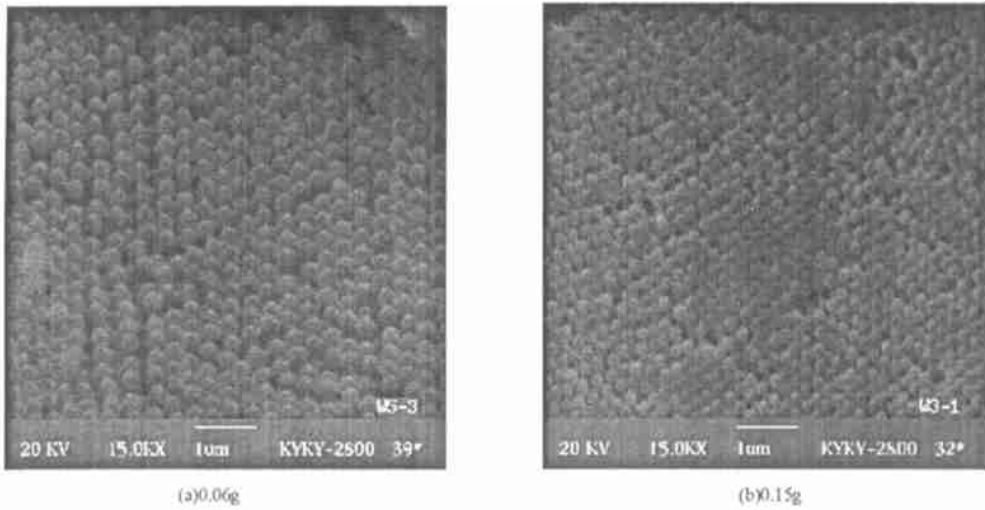


图 2 引发剂不同用量制得微球扫描电镜照片($\times 15\ 000$)
 Fig. 2 The SEM photos of the particles prepared in different initiator concentrations
 MMA: 20ml, W: 100ml, T: 70 $^{\circ}$ C

下溶剂会加快蒸发,同时微球在重力场的作用下沉降,最终得到排列有序的胶体晶体,理论计算表明:微球的面心立方的排列是最稳定的排列。图 3 是 PMMA 微球的胶晶的 SEM 图。从图 3 看出,PMMA 微球胶晶是面心立方排列的多晶结构。

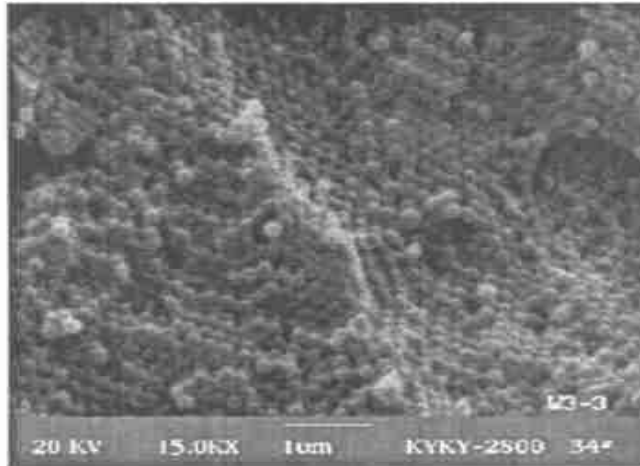


图 3 PMMA 微球排列扫描电镜照片(180nm)
 Fig. 3 The SEM photos of array of PMMA spheres
 MMA: 20ml, 去离子水: 140ml, AMD: 0.15g, T: 70 $^{\circ}$ C

2.3 有序 SiO₂ 大孔材料的制备与表征

面心立方的胶晶中体积的 74% 空间为微球所占据,还剩余 26% 的空间。滴加在胶晶上的溶胶,由于毛细管的作用力能进入微球剩余的空间。溶胶的对比对溶胶的填充也有很大的影响。溶胶太浓,很难进入到微球的间隙内,溶胶太稀,溶胶用量会增大,会造成 SiO₂ 骨架缺陷。我们采用配比为正硅酸乙酯:水:乙醇:盐酸 = 6:3:4:1(体积比)的溶胶进行填充,图 4 为 PMMA 胶晶填充 SiO₂ 凝胶 SEM 照片,从图 4 可以看出时溶胶的配比为正硅酸乙酯:水:乙醇:盐酸 = 6:3:4:1(体积比)时,能使微球之间的空隙得到充分的填充。

利用胶晶模板制备有序大孔材料常采用焙烧的方法除去微球。焙烧控制的条件是以 2 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升到 300 $^{\circ}$ C,恒定 5h,再以 2 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升到 550 $^{\circ}$ C,恒定 10h,然后,再以 10 $^{\circ}$ C/min 的降温速

率降到室温。从图 5 可以看出孔的大小非常均匀, 微孔呈规则的六角形, 微球孔呈紧密堆积排列, 保证了微球的面心立方结构; 孔的直径比微球(图 3) 要小, 说明孔结构发生了收缩。在焙烧过程中, 100 °C 以下主要是溶剂的挥发, 100 °C ~ 300 °C 是 PMMA 的熔化阶段, 从室温到 300 °C 的升温速率为 2 °C/min。在 300 °C ~ 550 °C 的温度范围, PMMA 微球主要是分解氧化, 因此, 为了使 PMMA 缓慢熔化及分解, 升温速率不能太快, 否则不利于大孔结构的形成, 以 2 °C/min 升温速率为好。

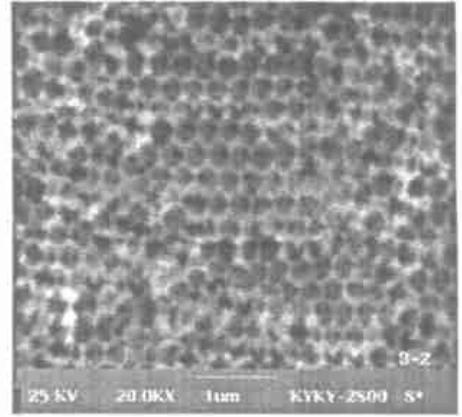
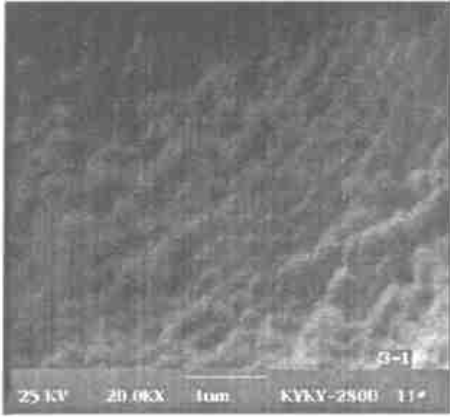


图 4 PMMA 胶晶填充 SiO₂ 凝胶 SEM 照片
Fig. 4 The SEM photos of PMMA colloid crystal with SiO₂

图 5 有序 SiO₂ 大孔材料扫描电镜照片
Fig. 5 The SEM photos of array of ordered macroporous

3 结论

综合上述, 采用 PMMA 微球做胶体模板, 用溶胶-凝胶法能成功制备二氧化硅大孔材料。

参考文献:

- [1] 谢永贤, 陈文, 徐庆. 有序介孔材料的合成及机理[J]. 材料导报, 2002, (1): 51- 53.
- [2] Stein A. Sphere Templating Methods for Periodic Porous Solids[J]. Macroporous and Mesoporous, 2001, 44- 45: 227- 239.
- [3] Velev O D, Jede T A, Lobo R F. Porous Silica via Colloid. Crystallizations[J]. Nature, 1997, 389: 447- 448.
- [4] Jiang P, Hwang K S, Mittleman D M. Template-directed Preparation of Macroporous Polymers with Oriented and Crystalline Array of Voids[J]. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 11 630- 11 637.
- [5] Li Z Y, Zhang Z Q. Photonic Bandgaps in Disordered Inverse-opal Photonic Crystals[J]. Adv. Mater. 2001, 13(6): 433- 436.
- [6] Xia Y, Gates B, Li Z Y. Self-assembly Approaches to Three-dimensional Photonic Crystals[J]. Adv. Mater. 2001, 13: 409- 413.
- [7] Yan H W, Blandford C F, Blandford B T, et al. General Synthesis of Periodic Macroporous Solids by Templated Salt Precipitation and Chemical Conversion [J]. Chem. Mater. 2000, 12: 1134- 1141.
- [8] 朱世雄, 杜金环, 金熹高, 陈柳生. 无乳化剂乳液聚合法合成单分散大粒径高分子微球的研究[J]. 高分子学报, 1998, (1): 118- 122.