

研究简报

嵌段共聚物对 SiO_2 溶胶 - 凝胶过程的修饰行为

孙继红 巩雁军 王树国 范文浩 吴 东 孙予罕*

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

杨年华 周建伟 岳 勇

(中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

关键词: 溶胶 - 凝胶 聚氧乙烯醚 - 聚氧丙烯醚 - 聚氧乙烯醚嵌段共聚物
 SiO_2 结构与形貌控制

分类号: O613.72

近年来, 人们利用对溶胶 - 凝胶 (Sol-Gel) 化学的认识, 通过表面活性剂调控硅醇盐水解缩聚反应过程和对溶胶表面进行修饰以获得在一定范围内可控结构和可控粒度的纳米材料^[1,2], 但对 SiO_2 溶胶 - 凝胶过程的改性机理尚待深入研究。在溶胶 - 凝胶过程中, 溶胶粒子和网络结构主要受该体系中晶核形成与生长机制以及颗粒之间作用力所控制, 这是实施溶胶网络结构形貌控制的理论依据。本文考察了聚氧乙烯醚 (PEO) - 聚氧丙烯醚 (PPO) - 聚氧乙烯醚 (PEO) 嵌段共聚物 (简称 EPE) 作为改性剂对 SiO_2 溶胶 - 凝胶化过程的修饰行为, 探讨了改性 SiO_2 溶胶粒子生长过程和控制其网络结构形貌的作用本质, 并提出溶胶粒子的生长模型。

1 实验方法

1.1 溶胶的制备

以正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯, 经二次蒸馏)、无水乙醇 (分析纯, 经二次蒸馏) 和水 (经二次交换) 以及 EPE (型号为 L81, 由辽阳奥克化学品公司提供) 原料, 以适当浓度的氨水为催化剂, 按正硅酸乙酯: 无水乙醇: 水: EPE = 1: 40: 2: 0~1.4% / wt 的摩尔比混合, 恒温 (60℃) 搅拌使其均匀混合, 然后将混合溶液放入密闭容器内, 置于恒温箱中 (60℃) 使其凝胶化。

1.2 测试表征

取密闭恒温 (25℃) 条件下不同陈化时间的溶胶样品进行粒度分析, 粒度分布测试采用的仪器型号为 Couter N4 Plus (Couter Corporation USA)。取密闭恒温条件下不同陈化时间的溶胶样品两滴, 滴于铜网上, 用透射电镜 (TEM) 观察溶胶粒子的团聚和交联情况; TEM 分析采用的仪器型号为 H-6002 (Hitachi Ltd. Japan)。固体 NMR 实验在 MSL-400 Bruker 超导核磁谱仪上进行, ^{29}Si 共振频率为 79.46 MHz, 相对磁场强度为 9.4T, 魔角旋转 (MAS) 实验, 样品转速为 4k Hz, 90° 脉冲为 4.8 ns, 循环时间为 5s, 累加次数为 1000 次。化学位移相对于高岭土。

收稿日期: 1999 04 01。收修改稿日期: 1999 09 14。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29625307)。

* 通讯联系人。

第一作者: 孙继红, 男, 33 岁, 博士; 研究方向: 结构可控的 SiO_2 介孔分子筛的合成与表征。

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物对溶胶簇团粒度分布的影响

图 1 给出 EPE(L81) 改性 SiO_2 溶胶簇团的平均粒径随陈化时间的变化关系。显然, SiO_2 -EPE(L81) 溶胶簇团粒径分布在 10~30nm 范围, 随着陈化时间的延长, 虽然簇团粒度分布逐渐变宽, 但仍然呈单峰分布(图 1b), 而未加入 EPE(L81) 的 SiO_2 溶胶在凝胶化过程中, TEOS 首先形成分散的未高度交联的粒度分布均匀的粒子, 进而水解缩聚同时进行, 以及胶体中的粒子团聚等因素的作用。随时间的延长簇团粒度大小分布经历了单峰分布到明显的不均匀双峰分布(图 1a), 而且实验表明在此条件下制备的溶胶迅速凝胶化得不到稳定的溶胶。然而 EPE 的加入限制了溶胶粒子的生长和团聚, 从而改善了溶胶的稳定性。在溶胶-凝胶过程中, 通过添加有机高分子表面活性剂, 让它们吸附在溶胶粒子表面周围使粒子之间存在一种空间位阻斥力势能(疏水链的存在更加大了这种斥力势能), 从而使粒子之间势垒急剧增大, 就能比较理想地达到防止粒子之间发生团聚的目的^[3]。最近, 张宗涛等人也进一步研究证明了高分子有机表面活性剂与金属离子之间通过配位成键产生化学吸附, 从而有利于成核和防止颗粒团聚^[4,5]。

2.2 EPE 对溶胶簇团结构的影响

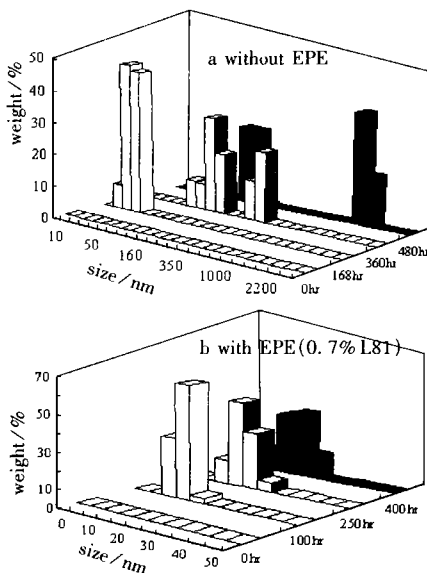


图 1 溶胶簇团平均粒径随陈化时间的变化
Fig. 1 Change of sol cluster size with the ageing time

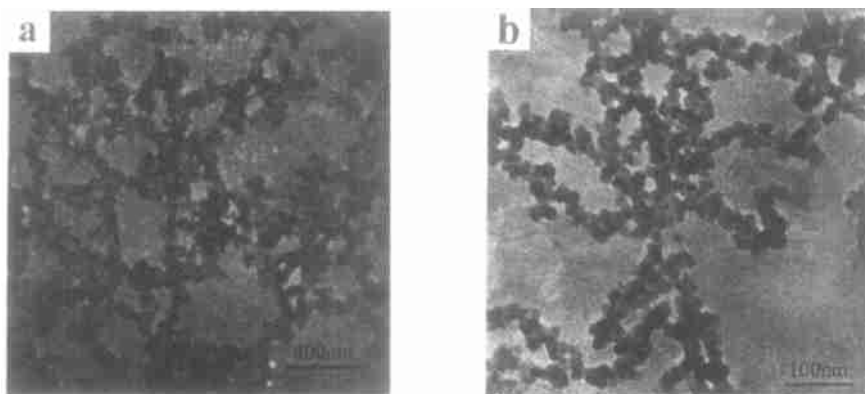


图 2 SiO_2 溶胶结构特种的 TEM 照片

Fig. 2 TEM of the SiO_2 sol structure (a: without EPE b: additive EPE (0.7% L81)) $\times 1000000$

图 2 给出 EPE(L81) 改性后 SiO_2 溶胶网络结构的变化规律。实验表明在溶胶形成早期加入 EPE 和未加入 EPE 溶胶粒子是相对独立和分散的, 粒子大小只有几个纳米左右, 这说明在溶胶的早期是一个溶胶粒子产生的过程, 经过一段陈化时间后, 未加入 EPE 溶胶粒子逐渐长大, 形成的交联结构是无序化的, 且簇团粒度分布存在不均匀现象(图 1a)。而 EPE(L81)- SiO_2

溶胶颗粒间的交联逐步形成由链状到树枝状的网络结构。但组成这些簇团的溶胶粒子并没有长大, 始终在 20~ 30nm 左右(见图 2b)。疏水链(PPO) 增大有利于这种网络结构的形成, 而且这种趋势随陈化时间的增长将变得更为明显。由此可见, EPE 在溶胶体系中对溶胶簇团的生长起到一定的调控作用。从得到的实验结果来看, 在相同条件下, 在同样的溶胶中当加入 PEG (聚乙二醇) 时, 溶胶簇团呈显出均匀的环状网络结构^[6]; 而当加入 AEO(脂肪醇聚氧乙烯醚) 时, 溶胶簇团则呈显出棒状的网络结构。PEG 结构中只有亲水基团, 而 AEO 结构中一端有亲水基团, 另一端有疏水基团。在 EPE 结构中, 则是两端有亲水基团, 而中间有疏水基团。显然, 这种树枝状网络结构与 EPE 在溶液中的构型以及疏水基和亲水基的大小、位置有关。

2.3 EPE 对 SiO₂ 溶胶体系 pH 的影响

EPE(L81) 添加量对 SiO₂ 溶胶体系 pH 的影响规律如图 3 所示。从图中可以看出, EPE(L81) 加入后, SiO₂ 溶胶 pH 在初始阶段急剧下降, 之后变化缓慢。但是, 在这一变化过程中, SiO₂-EPE (L81) 溶胶 pH 的变化较之于无 EPE(L81) 作用下溶胶 pH 的变化缓慢。这一结果充分说明溶胶体系中 EPE(L81) 与微量水之间的相互作用影响 pH 的变化。在 TEOS-H₂O-C₂H₅OH-EPE 体系中, 水量按化学计量(与 TEOS 的摩尔比为 2: 1) 加入, 那么微量水与 EPE 相互作用, 则可能以结合水、束缚水和自由水三种形式存在^[7,8]。当 EPE (L81) 添加量较小时, 结合水和束缚水较少, 自由水较多, 对 TEOS 的水解缩聚过程影响不大; 当 EPE(L81) 添加量较大时, 结合水形成后, 使得 EPE(L81) 链式结构变得更加疏松, 又由于疏水基的存在所带来的空间位阻效应, 从而提供了更大的空间来容纳束缚水, 造成自由水较少, 相对于不加 EPE(L81) 的反应体系来说, 在一定程度上限制了 TEOS 的水解反应, 而且由于 EPE (L81) 对溶胶粒子表面的包覆作用, 也限制了溶胶粒子之间的缩聚反应, 因此 SiO₂ 溶胶 pH 随陈化时间的延长而变化不明显。但值得注意的是在反应 150 小时之前, pH 下降速度依次为 0.2%EPE > 0.7%EPE > 无 EPE。由于 TEOS 水解首先形成二聚或三聚体等多种粒子, 进一步水解缩聚同时进行, 随着反应的进行其水解缩聚速率也在发生变化 [2], 所以 EPE 在参与 TEOS 水解缩聚反应过程中作用机理是复杂的。

上述结果表明 EPE 参与并修饰了 TEOS 的溶胶- 凝胶过程。一方面, EPE 中亲水链通过氢键对溶胶颗粒表面进行包覆的同时限制了 TEOS 的水解缩聚行为, 使 TEOS 的水解缩聚速度减慢; 另一方面, 由于疏水链的存在, 形成较大的空间位阻作用, 从而阻止了颗粒间的团聚或交联。EPE 在溶液中以链状结构存在^[8], TEOS 水解缩聚行为产生的溶胶粒子则以这种结构“搭架”, 逐步形成树枝状结构。

2.4 SiO₂-EPE 凝胶中硅聚合状态的分析(NMR)

改性前 SiO₂ 凝胶的 NMR 谱图中有 δ-90, δ-100, δ-108 和 δ-110 四组共振峰, 分别对应于

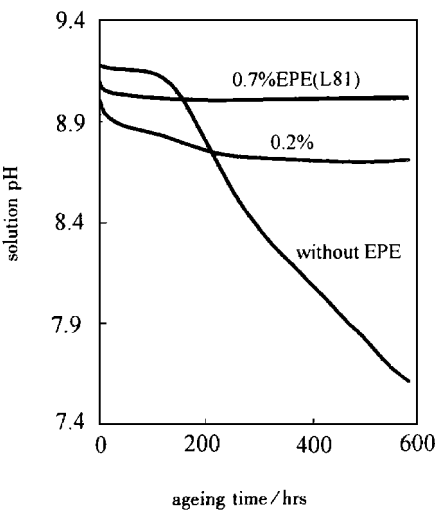


图 3 60℃下 SiO₂-EPE(0. 7% L81) 溶胶 pH 随老化时间的变化
Fig. 3 pH change of SiO₂-EPE(0. 7% L81) sols with ageing time at 60℃

Q^1 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 多种不规则的聚合态。EPE(0.7%L81) 改性后 SiO_2 凝胶的 ^{29}Si MAS NMR 谱图中(见图 4)明显有两组共振峰,分别为 δ -90 和 δ -110,它们对应于 Q^1 和 $Q^{4[9]}$,这表明 SiO_2 凝胶经 EPE 改性后 $Si-O-Si$ 骨架更加高度交联,在 δ -100 和 δ -108 处两个峰强度降低。

EPE 改性后的 SiO_2 凝胶中主要由 $SiO_{4/4}$ 骨架构成基本结构单元,每个 SiO_4 四面体中有四个顶角上的氧原子与其它相邻的 SiO_4 四面体所共有,它们的电荷已达到平衡,其生长方位均相同,从而构成 SiO_4 四面体六方环结构^[10]。但是,对于 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 聚合体, SiO_4 四面体中有四个顶角上的氧原子并不完全与其它相邻的 SiO_4 四面体所共有,而是与 EPE 通过氢键相连接,由于 EPE 是由亲水基和疏水基组成,而且疏水基在中间,亲水基在链的两端,在溶液中形成弯曲形结构,因此通过羟基与 SiO_4 四面体顶角上的氧原子相连,使得正四面体对称结构发生畸变,其影响程度按 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 顺序递增,所以造成 δ -100 和 δ -108 处两个峰发生变化,与此同时,聚合体之间是一个面和顶角形对应。而 Q^4 之间则以顶角相连,这两种结构基元的生长方位和分布与各面族的发育程度密切相关,它直接影响着最终产物的结构形貌。按照负离子配位多面体生长理论^[10], SiO_4 四面体链的弯曲度不同时,所正对着的面族的生长速率有明显的差异,弯曲度大者,生长速率相对较慢,导致随着老化时间的延长逐渐显露弯曲度较大的链状结构(即基本结构单元),导致 SiO_2 溶胶呈现出树枝状网络结构(见图 2)。

依据上述结论,可以提出如下 EPE 对 SiO_2 溶胶-凝胶过程的作用模型(见图 5):

这个模型说明 EPE 首先与体系中微量水相互作用,通过影响 TEOS 的水解缩聚反应,改变了 Si 的配位环境, EPE 疏水基和亲水基的存在使得基本结构单元形成弯曲度较大的链状结构,从而导致 SiO_2 溶胶的网络结构。

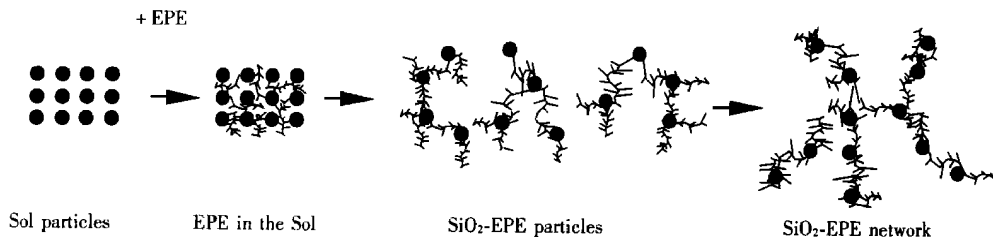


图 5 EPE 与 SiO_2 溶胶粒子的作用模型

Fig. 5 Interaction model between EPE and SiO_2 particles

3 结 论

1. 以 TEOS 为前驱体,在碱催化条件下,共聚物 EPE 的加入显著影响着 SiO_2 溶胶 pH 的变化,说明共聚物参与并修饰了 TEOS 的溶胶凝胶化过程,添加量愈大,这种作用愈强。

2. 嵌段共聚物在 SiO_2 溶胶体系中对溶胶粒子的交联过程起到定向生长的作用,这种作

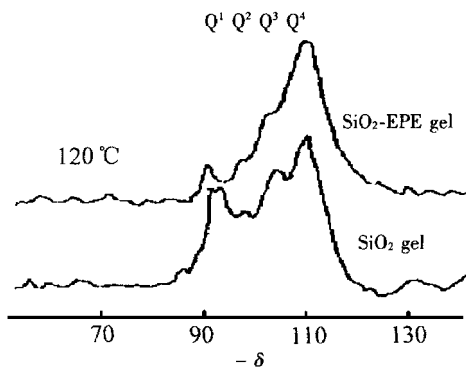


图 4 EPE81 改性前后 SiO_2 凝胶的 ^{29}Si MAS-NMR 谱图

Fig. 4 ^{29}Si MAS-NMR spectra of pure SiO_2 gel and SiO_2 -EPE81 gels

用与 EPE 在溶液中的构型以及疏水基和亲水基的大小、位置有关。

参 考 文 献

[1] SUN JiHong(孙继红), WU Dong(吴 东), SUN YuHan(孙予罕) *Huaxue Jinzhan (Chinese J. Chemical Progress)*, **1999**, **11**(1), 81.

[2] HENCH L. L., WEST J. K. *Chem. Rev.*, **1990**, **90**, 33.

[3] Jilin University(吉林大学), Sichuan University(四川大学) *Physical Chemical and Colloid Chemical (物理化学与胶体化学)*, Beijing: People Education Press, **1980**, p422.

[4] ZHANG ZongTao(张宗涛), ZHAO Bin(赵 斌), HU LiMing(胡黎明) et al *Huaxue Xuebao(Chinese J. Chemical)*, **1996**, **54**, 379.

[5] WANG XiangTian(王相田), HU LiMing(胡黎明), GU Da(顾 达) et al *Huaxue Tongbao(Chinese Bulletin Chemical)*, **1995**, **5**, 13.

[6] Sun J. H., Fan W. H., Wu D. et al *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, **118**, 617.

[7] SHEN Zhong(沈 钟), WANG GuoTing(王果庭) *Colloid and Surface Chemical (胶体与表面化学)*, Beijing: Chemical Industry Press, **1990**, p316.

[8] TENG HongNi(滕弘霓), YANG ZeFu(杨泽福), XIN YiChang(辛寅昌) et al *Huaxue Xuebao (Chinese J. Chemical)*, **1998**, **56**, 135.

[9] Brinker C. J., Scherer G. W. *Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of S-G Processing*, Academic Press, INC., **1990**.

[10] ZHONG WeiZhao(仲维卓) *Rengong Shuijing, 2nd Publication (人工水晶)*, Beijing: Science Press, **1994**, p515.

Behavior of Block Copolymer in SiO₂ Sol-Gel Processing

SUN JiHong GONG YanJun WANG ShuGuo FAN WenHao WU Dong SUN YuHan
(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

YANG NianHua ZHOU JiarWei YUE Yong
(State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic Molecular Physics, Wuhan Institute
of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

By means of TEM, SDP, ²⁹Si NMR etc analysis, the behavior of the Polyethylene Oxide (PEO)-Polypropylene Oxide (PPO)-Polyethylene Oxide (PEO) as organic modifier on SiO₂ sol-gel in the basic media was investigated; the effects on sol particle growth and network & morphology control were discussed in detail, and then the model on sol particle growing was suggested on the basis of growth unit theory of anion coordinate polyhedron. The results showed that PEO-PPO-PEO additive limited particle growth but also restrained particle agglomeration and then made the SiO₂ sol high stable. It was found that the action of EPE was similar to that of organic structure-directing agent and made the sol cluster cross-linked branch network.

Keywords: sol-gel PEO PPO PEO(EPE) SiO₂ network and morphology control