

桥联聚倍半硅氧烷的发展

关士友^{1*}, 闫薪竹¹, 刘引烽²

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 上海大学材料学院, 上海 200444)

摘要:桥联聚倍半硅氧烷是一类被广泛应用的有机-无机杂化材料, 这种材料具有三维网状结构, 该结构使其实现了有机和无机组分在分子水平上的混合, 从而让它兼具有机和无机组分的双重性质, 同时通过改变有机组分的类型, 可以得到具有特殊性能的桥联聚倍半硅氧烷。本文从分子结构、合成方法、典型物质及典型应用方面简要介绍了桥联聚倍半硅氧烷干凝胶与气凝胶。此外, 对一种具有特殊结构——有序介孔结构的桥联聚倍半硅氧烷材料从其发展历史、单体结构以及应用几个角度做了简单综述。

关键词:桥联聚倍半硅氧烷; 凝胶; 结构; 合成; 应用; 介孔

引言

桥联聚倍半硅氧烷(BPS: Bridged Polysilsesquioxanes)最初是在 1989 年由 Shea 等^[1]采用溶胶-凝胶法首次合成出的一种具有特殊性能的有机-无机杂化材料。它具有三维网状结构, 这种结构相当于将有机基团作为一种组分均匀分布到氧化硅无机组分网络结构中, 也可以看成是通过有机基团将氧化硅无机组分“桥联(交联)”起来而形成的三维网络结构。由于有机组分与无机组分在分子水平上的混合, 因此, 两组分的协同效果可以充分地体现在它的物理和化学性质上。与此同时, 由于有机组分具有很强的可变性, 通过有机组分的结构设计, 可以有效地调整它的物理和化学性质。因此, 桥联聚倍半硅氧烷可以展现出其它物质所没有的许多优良特性, 使其在催化、光电等多种领域均有重要的应用。1999 年, 本文作者通过表面活性剂自组装的方法首次合成出具有有序介孔结构的桥联聚倍半硅氧烷^[16]。目前, 人们对 BPS 的研究更加集中于该种特殊材料上。

已有多篇关于 BPS 的综述文献^[2,3,9]。在此, 本文从分子结构、合成方法、应用等方面对该种物质进行简要的介绍, 其中侧重介绍近年发展起来的具有有序介孔结构的桥联聚倍半硅氧烷, 旨在使得更多的人了解这种材料, 为以后的工作提供借鉴。

1 桥联聚倍半硅氧烷干凝胶与气凝胶

1.1 分子结构

BPS 是在分子水平上, 将有机组分的两端或者多端通过不可水解的 C—Si 共价键与氧化硅组分互相连结所得到的化合物(图 1, 黑色长方形表示有机组分)。这种化合物整体形成一个三维网络结构, 其主要的特点是有机与无机组分在分子水平上进行混合, 且不会产生相分离。

在该化合物中, 通过共价键进行桥联的最终目的是使有机-无机两组分在分子水平上更好地混合, 从而可以让该非晶聚合物同时具有有机和无机两种不同组分的性质, 并且充分发挥两组分的协同效果。另外, 可以通过改变有机组分来改变材料的整体性质。由于有机组分具有复杂的多变性, 因此可以通过调节它的刚性、长度、亲水性等来获得具有不同性质的材料。这种分子结构的特性使得 BPS 具有广阔的应

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.006

收稿: 2014-10-14; 修回: 2014-11-04;

作者简介: 关士友(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向涉及先进储电器件技术与关键材料、分子自组装技术及新型纳米材料、高效离子传导材料及应用、新型离子液体的合成与应用;

* 通讯联系人, E-mail: syguan@ecust.edu.cn, Tel: 021-64251509.

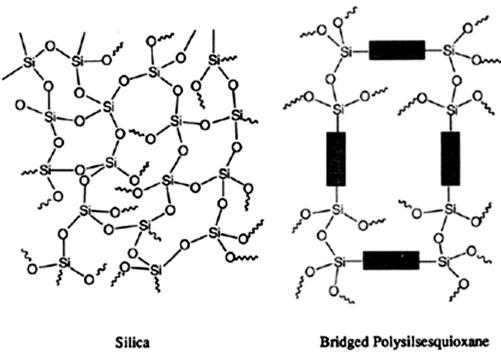


图 1 桥联聚倍半硅氧烷的分子结构图^[2]

Figure 1 Molecular structure of bridged polysilsesquioxanes^[2]

用前景。

1.2 合成方法

传统的 BPS 一般可以通过典型的溶胶-凝胶法合成。溶胶-凝胶法是通过酸或碱等物质催化,将倍半硅氧烷单体在一定条件下进行水解和缩合,使 Si—O—键相连,分子尺寸逐渐增大,直到其发生凝胶化转变,形成固态胶状的大分子的聚合物。方程式如图 2 所示(X 为芳基、亚烷基等有机官能团)。通过该方法可制备出桥联聚倍半硅氧烷干凝胶和气凝胶。

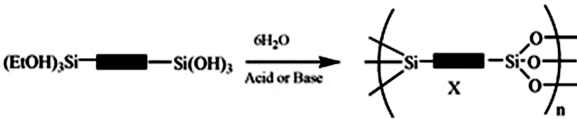


图 2 用溶胶-凝胶法合成桥联聚倍半硅氧烷^[2]

Figure 2 Schematic of synthesizing bridged polysilsesquioxanes by sol-gel polymerization^[2]

根据不同的用途需要,可将该种材料加工成纤维状、薄膜状等不同形状。反应通常是将单体溶解在乙醇等溶剂中,并且在酸、碱等物质的催化下使其发生聚合。随着反应的进行,形成高度支化的聚倍半硅氧烷,所得溶液具有一定粘稠度。通过酸催化的凝胶体颜色通常呈透明的淡淡的蓝色,而通过碱催化的凝胶体颜色通常呈不透明的白色。经历凝胶化过程后,聚合物溶液会变为具有一定硬度的凝胶体。在聚合完成后,将凝胶体再进行凝胶化处理,便可以得到干凝胶或气凝胶。

干凝胶是通过将反应所得聚合物在空气中自然干燥得到的凝胶体。在干燥过程中凝胶体会发生 90%~95% 的体积收缩,这主要是因为溶剂蒸发所导致。如今可以通过加入干燥控制化学试剂(DCCA: Drying Control Chemical Agents)来减慢溶剂蒸发的速度,从而减少它的体积收缩(见图 3-a)。干凝胶是类似于硅胶的多孔物质,主要含有微孔(孔直径小于 2nm),还有少量介孔(孔直径在 2~50nm 之间),其孔尺寸和孔形状分布不均匀。一般来讲,不论用哪种方法处理得到的干凝胶,它的孔隙率是近似相等的。

气凝胶是将反应所得聚合物通过一种不同的方法进行干燥得到的凝胶体,在干燥过程中要避免溶剂等物质损失造成凝胶体体积收缩^[4]。因而,气凝胶的体积和结构更接近于刚聚合完的湿凝胶,这也是气凝胶与干凝胶一个重要的不同点。最初获得气凝胶的方法是在高压下利用超临界酒精提取,随着人们研究的深入,超临界二氧化碳提取的方法(见图 3-b)被认为是一种更为有效的方法,因为这种方法可在相对较低的压力下操作,更加安全。

1.3 典型物质

1.3.1 芳香-桥联聚倍半硅氧烷 芳香-桥联聚倍半硅氧烷是第一种被制备出的 BPS(见图 4)^[1,5~7]。一系列的芳香-桥联单体都可以用来合成凝胶体,再经过进一步处理得到干凝胶和气凝胶。对这类单体中的一些典型单体聚合后得到的干凝胶进行研究,可以检验刚性分子(芳环)在非晶聚合物结构网络中所产

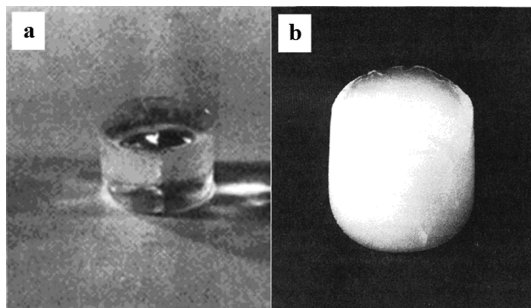


图 3 经 DCCA 处理后的桥联聚倍半硅氧烷干凝胶(a);由超临界二氧化碳提取法获得的气凝胶(b)^[2]

Figure 3 A bridged polysilsesquioxanes xerogel processed by DCCA(a); a bridged polysilsesquioxanes aerogel processed by supercritical CO₂ extraction(b)^[2]

生的影响。由 BPS 的¹³C 和²⁹Si 的核磁共振谱可以分析出原料的分子片段在溶胶-凝胶聚合反应中是否保持不变以及 Si—C 键是否发生了断裂等问题。Shea 等^[5]用 1,3,5-三(三乙氧硅基)苯为原料,制得了 1,3,5-亚苯基-桥联聚倍半硅氧烷,通过¹³C 核磁共振谱分析,得知缩聚反应进行得比较彻底,仅有不到 5%的乙氧基在反应中没有水解脱离仍留在产物中。Walther 等^[8]通过对比桥联聚倍半硅氧烷的²⁹Si 核磁共振谱峰,得知用碱作为催化剂,缩聚反应可以进行到 80%~90%左右,而用酸作为催化剂,反应可进行到 65%~75%左右,同时得知 Si—C 键在溶胶-凝胶反应过程中没有发生断裂。可见,碱催化情况下反应进行得更彻底。

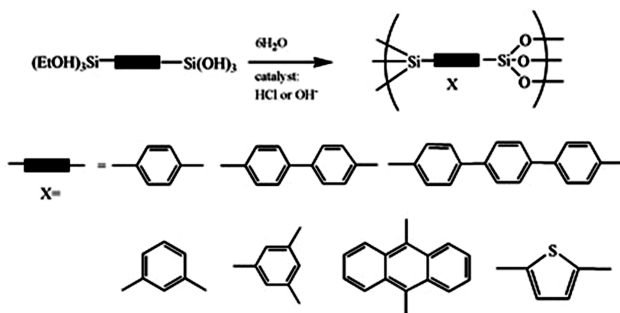


图 4 芳香-桥联聚倍半硅氧烷的几种典型结构^[2]

Figure 4 Representative arylene-bridged polysilsesquioxanes^[2]

芳香-桥联聚倍半硅氧烷具有良好的热稳定性,其中有机组分苯基的热分解温度在 450℃ 以上。同时,这种芳香-桥联聚倍半硅氧烷大多具有很高的比表面积,例如:1,4-亚苯基桥联聚倍半硅氧烷干凝胶的比表面积在 600m²/g 到 1200m²/g 之间,而气凝胶的比表面积更高,可以达 1880m²/g^[2]。另外,从孔径分布图中可以分析出,这种材料中的孔结构除了大多数为微孔以外,还包含少量的介孔。这些特性使得这类物质具有很大的优势,尤其在热稳定性方面,可以说有机组分与无机组分实现了完美的组合。

1.3.2 亚烷基-桥联聚倍半硅氧烷 亚烷基-桥联聚倍半硅氧烷是将上述芳香-桥联聚倍半硅氧烷中刚性的苯环用柔性的亚烷基代替所形成的聚倍半硅氧烷(如图 5 所示)。

单体中碳链的长度从 2 到 14 个碳不等,这种物质的性质也会随着碳链长度的不同而不同。在碱性催化条件下,物质的比表面积会随碳链长度的增加和柔韧性的变好而减小(如图 6 所示)^[2]。随着碳数的增加,材料中的孔结构会发生坍塌,这说明刚性基团是维持干凝胶中孔结构的重要成分。在酸性催化条件下,制得的干凝胶在超过 5 个亚甲基存在下就会发生孔的坍塌。这是因为酸性条件下形成的凝胶相对松散,刚性较弱。因此在应用该种聚倍半硅氧烷时,要根据实际情况,选择碳链长度合适的单体以及催化条件再进行聚合。

结构是无序的,同时也不能通过控制反应条件来很好地控制孔尺寸,所得到的多为微孔材料,这极大地限制了它的应用。因此,具有有序介孔结构的桥联聚倍半硅氧烷(PMOs: Periodic Mesoporous Organosilicas)的出现便成为一个必然的趋势。它不同于桥联聚倍半硅氧烷干凝胶和气凝胶,该材料具有单一的孔径分布,孔道均匀,同时所得到的孔均为介孔。

本文作者^[16]在 1999 年利用 1,2-双(三甲氧基硅基)乙烷为原料,采用表面活性剂自组装的方法第一次制得这类材料,为 BPS 的发展开辟了一条新的道路。所得到的这种材料不同于一般由溶胶-凝胶法制得的有机-无机杂化材料,具有高度有序的孔结构(如图 7 所示)。这种材料也是当时第一次将有机基团与无机结构在孔壁内部进行分子水平融合而得到的新型介孔材料。紧接着,Ozin^[17,18]和 Stein^[19]小组也报道了类似的材料。这类新材料的出现,引起了人们对 BPS 的研究热潮。

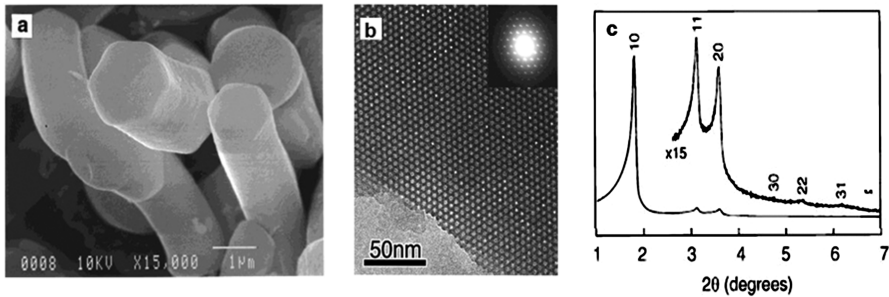


图 7 乙撑基-桥联聚倍半硅氧烷介孔材料的扫描电镜图(a);透射电镜图(b);X 射线衍射图(c)^[16]

Figure 7 Scanning electron micrographs(a); Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern(inset) (b); X-ray diffraction patterns(c)of the mesoporous ethylene-bridged polysilsesquioxanes^[16]

Loy 等^[20]首次合成出 PMOs 的薄膜材料,进一步扩大了该材料的应用范围。同月,本文作者^[21]成功合成出 18 面体结晶结构的 PMOs;2002 年,作者^[22]再次取得突破性进展,成功实现了有机组分苯撑基与无机组分氧化硅在孔壁中的周期排列。如图 8 所示,这种介孔材料的孔直径为 38Å,氧化硅的厚度为 4.41Å,重复周期为 7.61Å。

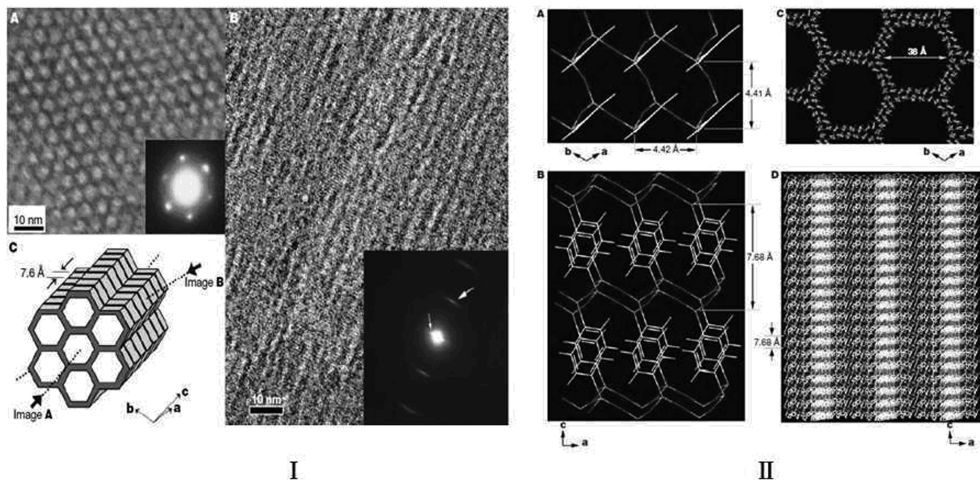


图 8 苯撑基-桥联聚倍半硅氧烷介孔材料的透射电镜图(I-A,B)、模型图(I-C)、结构模拟图(II)^[22]

Figure 8 TEM images(I-A,B), the structural model(I-C), structure simulation diagram(II) of mesoporous benzene-bridged polysilsesquioxanes^[22]

从合成方法上来看,一般来讲,PMOs 是利用双亲性质的表面活性剂分子与分子中含有两个以上三乙氧硅基(EtO)₃Si—或三甲氧硅基(MeO)₃Si—的有机倍半硅氧烷分子或其齐聚物在碱性或酸性条件下进行自组装,同时发生缩聚反应形成液晶织态结构相即介观相,接着利用高温煅烧或者其它物理化学方

法(如萃取等)脱除表面活性剂,从而形成介孔孔道^[23],得到的。其中,表面活性剂起到“模板”作用。起初人们所选择的多为碱性条件,后来逐渐扩展至酸性乃至中性条件。同时,所采用的模板剂也从最初的离子型表面活性剂扩展至非离子型表面活性剂、中性嵌段共聚物等。

Froba^[24]首次报道了使用中性嵌段共聚物 P123 为模板剂,在酸性条件下合成了以乙撑基为桥联基团的二维六方结构介孔材料。除此之外,人们会在合成过程中加入无机盐,来改善酸性和中性条件下材料结构。因此,模板剂的选择以及合成条件优化,大大拓宽了该种材料的制备路径,也增大了它被广泛应用的可能性。

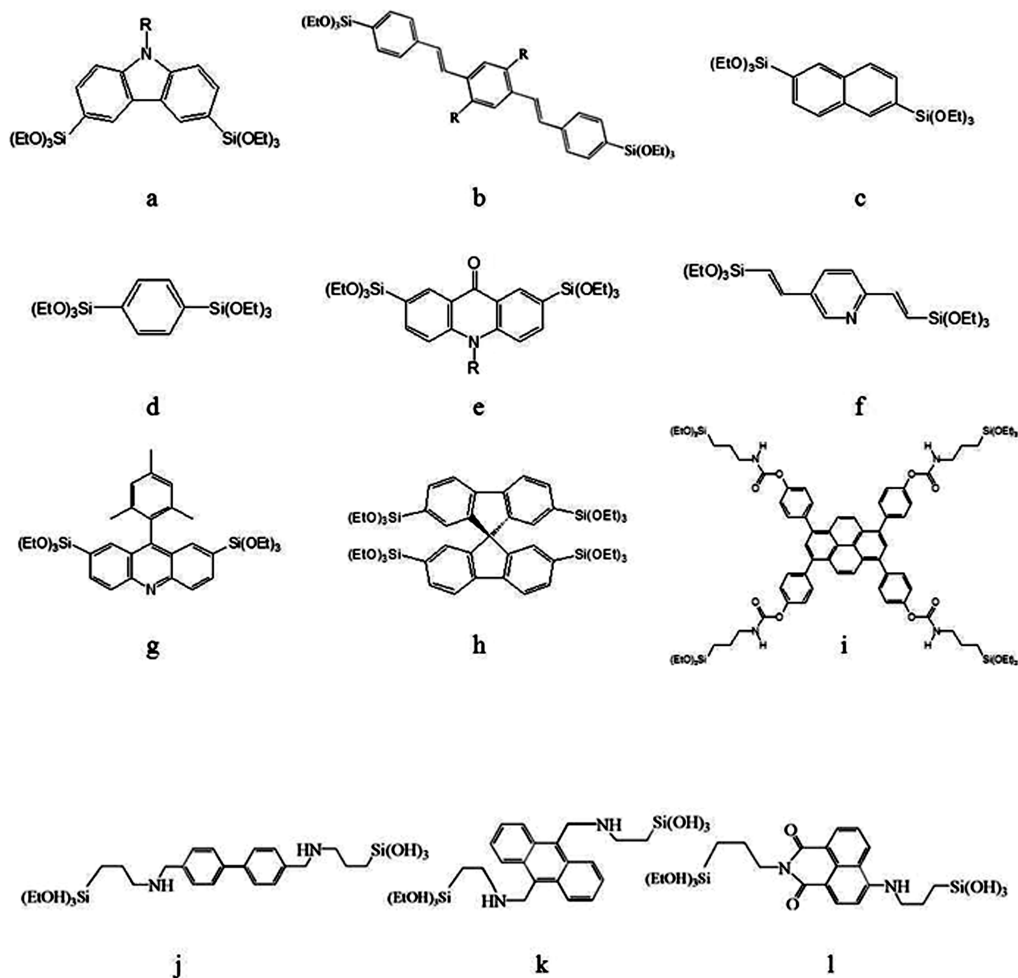


图 9 可用于合成桥联聚倍半硅氧烷介孔材料的有机硅烷单体^[25~33]

Figure 9 Monomers for synthesis of mesoporous bridged polysilsesquioxanes materials^[25~33]

随着有机合成化学的发展和介孔材料合成技术的进步,多种有机硅烷单体相继被合成出来(如图 9 所示)^[25~33],这些单体可用于制备含有不同有机组分的 PMOs。目前,有机组分已由当初的乙撑基等简单基团发展成为芳烃类、杂环芳烃类、树状大分子类等复杂基团。多样化和功能化的有机组分,使得 PMOs 具有更加丰富多彩的性质,可应用于催化、吸附、生物、光电等许多领域。

Dai 等^[34]用 Cu^{2+} 与 3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷的配合物为单体,制备了 PMOs,这种材料可用来吸附相应的金属离子。Shalini 等^[35]成功合成了具有乙二胺与苯基双官能团的 PMOs,它可以作为一种吸附剂,用来吸附有机污染物。Inagaki 研究组在桥联聚倍半硅氧烷介孔材料功能化方面做了大量的工作,他们利用将庞大的烷氧基连接到苯撑乙烯单元中所得到的单体(见图 9-b)以及具有苯环和萘等结构的单体(见图 9-c, d),制备出具有荧光效应的 PMOs,并将其加工成荧光粉,应用于荧光领

域^[26,27];随后,他们又成功制备出可用作捕光材料的^[36]以及掺杂在染料中可产生不同的颜色的 PMOs^[32,37]。Yang 等^[38]在综述中提到了一种 PMOs,该 PMOs 是利用带有苯并环丁烯官能团的倍半硅氧烷为单体制得,该单体需经过磺酸基团改性。在这种材料中,磺酸基团作为催化活性中心,将其置于介孔材料的骨架中,可提高其相对密度,同时,有机基团可以有效调节催化活性中心的微环境,因此,该材料具有出色的催化性能。在此基础上,Sasidharan 等^[39]同样利用磺酸基来改性带有双(三乙氧基)乙烯官能团的倍半硅氧烷,通过得到的单体制得了一种在液相中也能保持很高化学催化性的 PMOs。Zhang^[33]研究组将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷与具有荧光特性的有机分子连结合成出 BPS 单体(图 9-j, k, l),进而成功合成出具有不同孔隙率的 PMOs,这种 PMOs 通过单一波长的激发可产生不同的荧光效应,利用该性质,可将其应用于生物医药等领域。最近,Lin 等^[40]利用带有联苯基、苯基、辛烷基和己烷基的倍半硅氧烷合成出一种可吸附不同有机污染物的具有立方介孔结构的 BPS;Waki 等^[41]合成出以联吡啶结构为有机组分的 PMOs,这种材料在光催化以及太阳能领域具有应用潜力。

3 结 束 语

BPS 是一类具有优良性能的有机-无机杂化材料,它最主要的特点是实现了有机基团与无机结构在分子水平上的混合。三维网状结构中的有机桥联官能团可以有很多不同的种类,包括芳香族基团、烷基基团、烯炔基团以及其它各种功能性基团。随着基团的改变、反应条件以及处理方法的不同,可以得到具有多种不同性质的杂化材料,可应用于催化、吸附、光电、生物医药等不同领域。尤其是利用表面活性剂自组装等方法制得的 PMOs(具有有序介孔结构的 BPS),因其具有均匀的孔道、较高的比表面积等优势,使其成为最具魅力的介孔材料之一。随着科学技术的进步和社会的发展,BPS 材料必将发挥越来越重要的作用。

参 考 文 献:

- [1] Shea K J, Loy D A, Webster O W. *Chem Mater*, 1989, 1(6): 572~574.
 - [2] Loy D A, Shea K J. *Chem Rev*, 1995, 95(5): 1431~1442.
 - [3] Zhu T, Row K H. *J Sep Sci*, 2012, 35: 1294~1302.
 - [4] Gesser H D, Goswami P C. *Chem Rev*, 1989, 89(4): 765~788.
 - [5] Shea K J, Loy D A, Webster O W. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(17): 6700~6710.
 - [6] Loy D A, Shea K J, Russick E M. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1992, 271: 699~704.
 - [7] Small J H, Shea K J, Loy D A. *J Non-Cryst Solids*, 1993, 160(3): 234~246.
 - [8] Walther K L, Wokaun A, Baiker A J. *Mol Phys*, 1990, 71(4): 769~780.
 - [9] 吕志卿, 吴连斌, 蒋剑雄, 陈迺, 陈利民, 来国桥. *材料导报*, 2010, 24(3): 72~79.
 - [10] Biseau J, Chaput F, Lahlil K, Boilot J P. *Chem Mater*, 1998, 10(7): 1945~1950.
 - [11] Imae I, Tokita D, Ooyama Y, Komaguchi K, Ohshita J, Harima Y. *J Mater Chem*, 2012, 22(22): 16407~16415.
 - [12] Qu C, Zhang H M, Zhang F X, Liu B. *J Mater Chem*, 2012, 22(17): 8203~8207.
 - [13] Choi K M, Shea K J. *Chem Mater*, 1993, 5(8), 1067~1069.
 - [14] Dabrowski A, Barczak M, Robens E, Stolyarchuk N V, Yurchenko G R, Matkovskii O K, Zub Y L. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(13): 5747~5751.
 - [15] Sun C M, Li C X, Qu R J, Zhang Y, Zhang B D, Kuang Y Z. *Chem Eng J*, 2014, 240, 369~378.
 - [16] Inagaki S, Guan S Y, Fukushima Y, Ohsuna T, Terasaki O. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(41): 9611~9614.
 - [17] Asefa T, MacLachlan M J, Coombs N, Ozin G A. *Nature*, 1999, 402(6764): 867~871.
 - [18] Yoshina-Ishii C, Asefa T, Coombs N, MacLachlan M J, Ozin G A. *Chem Commun*, 1999, 24, 2539~2540.
 - [19] Melde B J, Holland B T, Blanford C F, Stein A. *Chem Mater*, 1999, 11(11): 3302~3308.
 - [20] Lu Y F, Fan H Y, Doke N, Loy D A, Assink R A, LaVan D A, Brinker J C. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(22): 5258~5261.
 - [21] Guan S Y, Inagaki S, Ohsuna T, Terasaki O. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(23): 5660~5661.
 - [22] Inagaki S, Guan S Y, Ohsuna T, Terasaki O. *Nature*, 2002, 416: 304~307.
 - [23] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 霍启升, 陈接胜.《分子筛与多孔材料化学》.北京: 科学出版社,2004:540.
- 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.006

- [24] Muth O, Scheilbach C, Froba M. Chem Commun, 2001, 19: 2032~2033.
- [25] Maegawa Y, Goto Y, Inagaki S, Shimada T, Tetrahedron Letters, 2006, 47(39): 6957~6960.
- [26] Mizoshita N, Goto Y, Tani T, Inagaki S. Adv Funct Mater, 2008, 18(22): 3699~3705.
- [27] Mizoshita N, Goto Y, Kapoor M P, Shimada T, Tani T, Inagaki S. Chem Eur J, 2009, 15(1): 219~226.
- [28] Maegawa Y, Mizoshita N, Tani T, Inagaki S. J Mater Chem, 2010, 20(21): 4399~4403.
- [29] Waki M, Mizoshita N, Ohsuna T, Tani T, Inagaki S. Chem Commun, 2010, 46: 8163~8165.
- [30] Mizoshita N, Yamanaka K, Shimada T, Tani T, Inagaki S. Chem Commun, 2010, 46: 9235~9237.
- [31] Tanaka N, Mizoshita N, Maegawa Y, Tani T, Inagaki S, Jorapur Y R, Shimada T. Chem Commun, 2011, 47, 5025~5027.
- [32] Mizoshita N, Goto Y, Maegawa Y, Tani T, Inagaki S. Chem Mater, 2010, 22(8): 2548~2554.
- [33] Lu D L, Lei J Y, Wang L Z, Zhang J L. J Am Chem Soc, 2012, 134(21): 8746~8749.
- [34] Dai S, Burleigh M C, Ju Y H, Gao H J, Lin J S, Pennycook S J, Barnes C E, Xue Z L. J Am Chem Soc, 2000, 122(5): 992~993.
- [35] Shalini J, Burleigh M C, Mazyar Z, Spector M S, Miller J B, Yan W F, Dai S, Markowitz M A. J Phys Chem B, 2005, 109(19): 9198~9201.
- [36] Inagaki S, Ohtani O, Goto Y, Okamoto K, Ikai M, Yamanaka K I, Tani T, Okada T. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(22): 4042~4046.
- [37] Mizoshita N, Goto Y, Tani T, Inagaki S. Adv Mater, 2009, 21(47): 4798~4801.
- [38] Yang Q H, Liu, J. Zhang L, Li C. Chem Mater, 2009, 19(14): 1945~1955.
- [39] Sasidharan M, Bhaumik A. Appl Mater Interfaces, 2013, 5(7): 2618~2625.
- [40] Lin D R, Zhao Q, Hu L J, Xing B S. Chemosphere, 2014, 103: 188~196.
- [41] Waki M, Maegawa Y, Hara K, Goto Y, Shirai S, Yamada Y, Mizoshita N, Tani T, Chun W, Muratsugu S, Tada M, Fukuoka A, Inagaki S. J Am Chem Soc, 2014, 136(10): 4003~4011.

The Development of Bridged Polysilsesquioxanes

GUAN Shi-you^{1*}, YAN Xin-zhu¹, LIU Yin-feng²

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Bridged polysilsesquioxanes is a widely used organic-inorganic hybrid material. This material has a three-dimensional net-like structure, which makes the material achieve the mixture of the inorganic phase and the organic phase in the molecular level. Its properties are the combination of the two-phase nature. We can gain varieties of bridged polysilsesquioxanes with different properties by changing the type of organic phase. In this paper, we introduce the bridged polysilsesquioxanes xerogel and aerogel from the view of molecular structure, synthetic methods, representative materials and typical applications. In addition, we also introduce the history, the monomer structure and the application of a special bridged polysilsesquioxane material with periodic mesoporous structure.

Key words: Bridged polysilsesquioxanes; Gel; Structure; Synthesis; Application; Mesoporous