



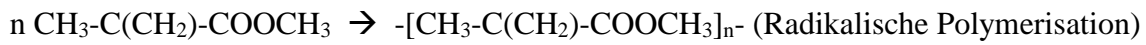
Praktikum Funktionsmaterialien Versuch V1 Version 11/2014

Synthese von monodispersen PMMA- Kugeln und eines inversen SiO₂-Opals

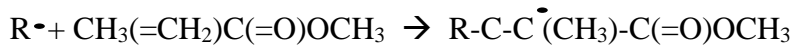
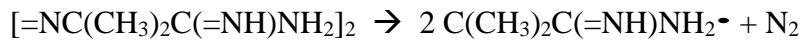
Chemikalien	deionisiertes Wasser	M = 18.02 g/mol
	Methylmethacrylat (MMA) ohne Stabilisator (Kühlschrank)	M = 100.12 g/mol
	2,2-Azo-bis-(isobuttersäureamidin)dihydrochlorid	M = 271.20 g/mol
	Tetraethylorthosilikat (TEOS)	M = 208.33 g/mol
	Ethanol	M = 46.07 g/mol
	Konzentrierte Salzsäure	M = 36.46 g/mol
Geräte	250 ml Dreihalskolben	
	50 ml Zentrifugengläser	
	Stickstoff	
	Magnetheizrührer und Rührfisch	
	Ölbad	
	Temperaturregler	
	Schliff fett	
	Büchner-Trichter	
	Filterpapier	
	Saugflasche	
	Glastrichter	
	Glaswolle	
	Programmierbarer Kammerofen	
	Messzylinder	
	Rückflusskühler	
Vakuumtrockenschrank		
Tiegel		
Rotilabo-Wägeschiffchen		
Spatel		
Blasenzähler		

Reaktionsgleichungen

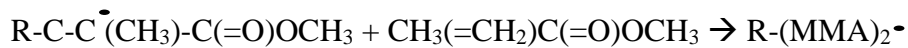
Polymerisation des Methylmethacrylats



1) Initiation (Kettenstart)



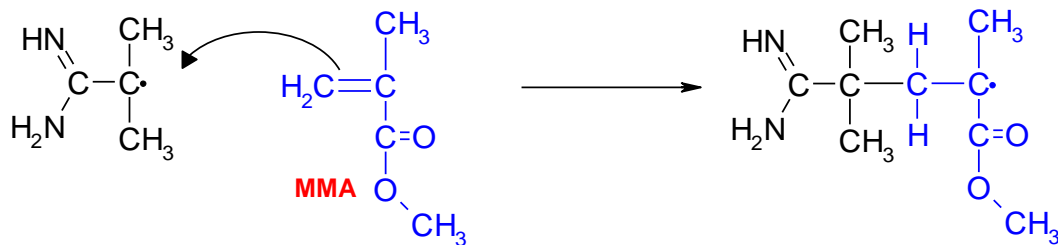
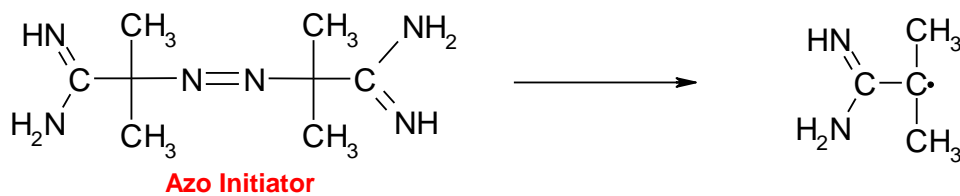
2) Propagation (Kettenverlängerung)



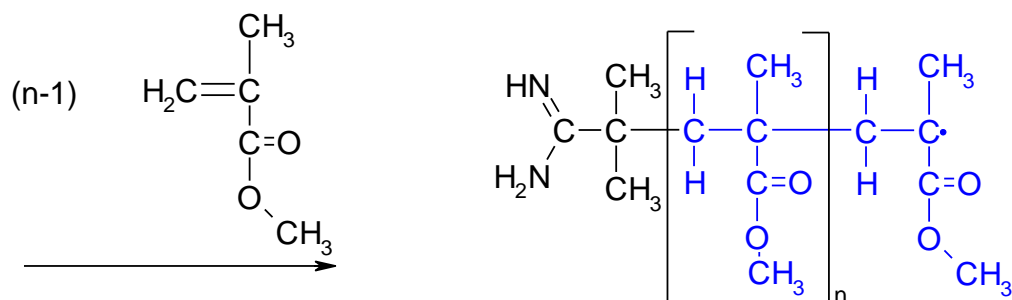
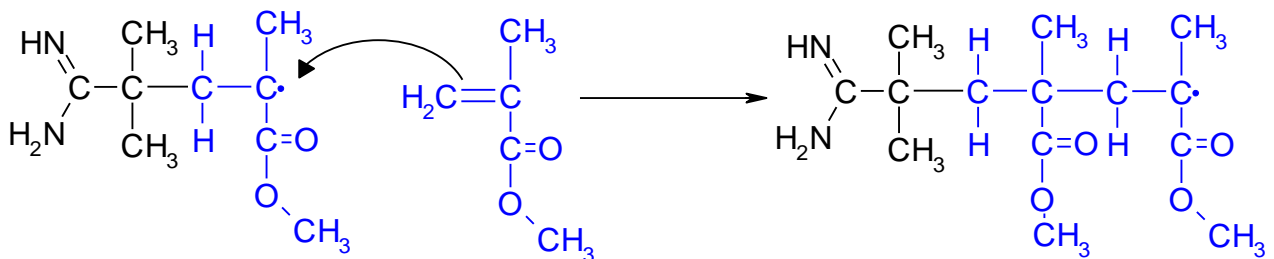
3) Termination (Kettenabbruch)



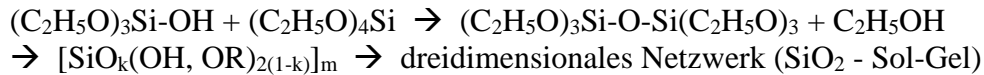
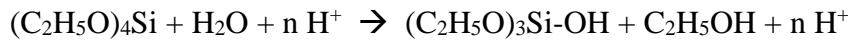
Initiierung



Propagation



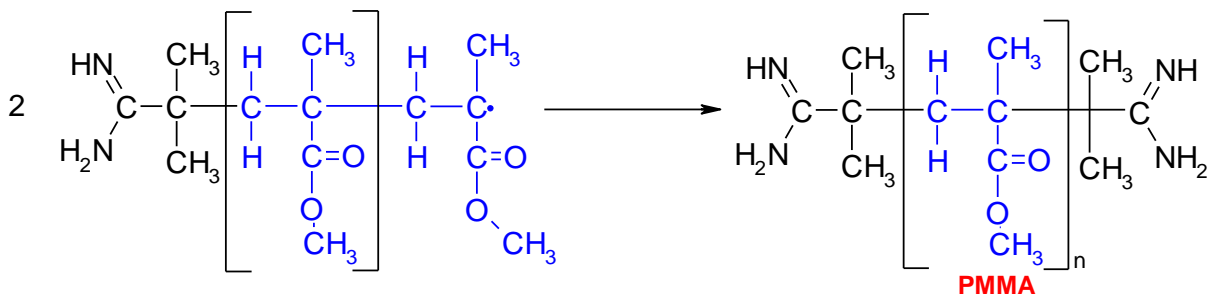
Hydrolyse und Kondensation des Tetraethylorthosilicats



Arbeitsbeschreibung zur Synthese von monodispersen PMMA-Kugeln

100 ml dest. H₂O werden mit 19 ml Methylmethacrylat im Dreihalskolben (N₂-Gas-Leitung, Rückflusskühler, Stopfen) versetzt und unter schwachem Stickstoffstrom mit 500 U/Min gerührt (15 min bei RT, dann 30 min. im Ölbad bei 80°C). Der Kolben muss dazu so tief in das Ölbad eintauchen, dass die ganze Reaktionsmischung homogen erhitzt wird. Danach wird 0,0938 g Initiator in Rotilabo-Wägeschiffchen eingewogen und zur Reaktionsmischung durch den Kolbenhals mit dem Stopfen (kurz rausnehmen) unter Rühren zugegeben. Nach wenigen Minuten bekommt die Mischung einige milchige Trübung. Die anschließende Reaktionszeit

Termination



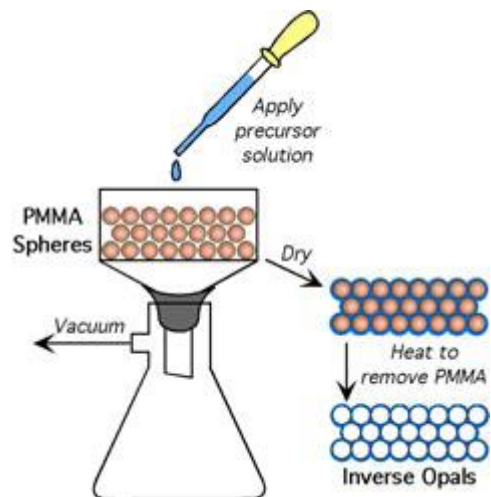
beträgt drei Stunden, bevor man die Dispersion stickstoffdurchströmt auf Raumtemperatur abkühlen lässt. Die Dispersion ruht über Nacht und wird dann über Glaswolle filtriert (großer Glastrichter), um größere Agglomerate abzutrennen. Die in der Dispersion befindlichen PMMA-Kügelchen werden durch Zentrifugieren (1,5 h bei 3500 U/min) in einer kugeldichtesten Packung angeordnet. Wenn die Partikelgröße stimmt (ca. 300 - 450 nm), wird nach dem Zentrifugieren die charakteristische „Opaleszenz“ des PMMA-Opals beobachtet. Der PMMA-Opal wird bei RT im Vakuumtrockenschrank 15 h getrocknet.

Arbeitsbeschreibung zur Synthese des inversen SiO₂-Opals

Ca. 6 g PMMA-Opal (so viel wird aus ca. 50 ml Dispersion abzentrifugiert) werden mit dem Spatel vorsichtig zerkleinert (nicht bis zum Pulver!, sondern nur bis man kleine Stückchen von je 1 - 5 mm Durchmesser erhalten hat). Eine Saugflasche wird mit einem **kleinen** Büchner-Trichter einschließlich Filterpapier versehen und mit der Vakuumpumpe verbunden. Dann wird der SiO₂-Sol-Gel-Precursor aus folgenden Reagenzien hergestellt:

- 4 ml Ethanol
- 6 ml TEOS
- 3 ml dest. Wasser
- 1 ml konz. HCl (langsam unter Rühren zugeben!)

Das Filterpapier wird mit Ethanol angefeuchtet, die Vakuumpumpe eingeschaltet, der zerkleinerte PMMA-Opal auf das Filterpapier gelegt (so dünn wie möglich) und der Sol-Gel-Precursor mit der Pipette auf den PMMA-Opal getropft und damit infiltriert. Es ist sehr wichtig, dass nicht die ganze Menge in einem Mal hinzugegeben wird, denn die Flüssigkeit muss sofort aufgesaugt werden, weil sonst die Hydrolyse nur auf der Oberfläche des Opals abläuft. Dann wird die Vakuumpumpe noch 20-30 Min weiter betrieben, um den infiltrierten Opal zu trocknen. Das getrocknete Produkt wird zur Zersetzung der PMMA-Kügelchen in den Tiegel gegeben. Im Kammerofen wird das Material mit folgendem Temperaturprogramm geheizt: Mit 30°C/h bis auf 100°C aufheizen, mit 90°C/h bis auf 550°C aufheizen, 15 h bei 550°C halten, dann wird der Ofen ausgeschaltet und das Produkt (inverser SiO₂-Opal) langsam abgekühlt.



Weitere Informationen

Inverse Opals

Instead of consisting of a regular arrangement of uniform spherical particles (as in opals), inverse opals consist of a regular arrangement of spherical void spaces surrounded by solid walls. The inverse opals are made after solidification of the sol in the void spaces of the synthetic PMMA opals (as described above), by removing the PMMA template to leave a three-dimensionally ordered porous solid. An SEM image of inverse opal silica is given in Figure.

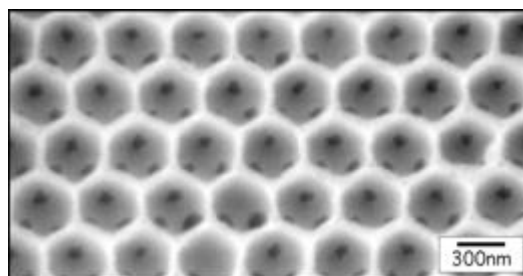


Fig. 1: SEM image of an inverse SiO₂ opal

In addition to the silica inverse opals made in this lab exercise, many other compositions of inverse opals can be made, including metal oxides, metals, semiconductors, and others. The motivation for making inverse opals includes their use in catalysis, sorption, chromatography, battery materials, and as bioactive materials – uses that benefit from the highly accessible surfaces and relatively large pore sizes of these materials.⁵ In addition, the ordered arrangement of the pore structure leads to diffraction of light in a manner similar to the diffraction observed with opals. These diffraction effects endow inverse opals with optical and photonic crystal properties that may be utilized for optical sensors and circuits, and to guide light waves.

The term “photonic crystal” is used to describe a material with a uniform repetition of low and high refractive index areas. Inverse opals fit this definition, as they have a uniform arrangement of void spaces containing air (with a low refractive index of 1.000) and solid walls (with a higher refractive index, e.g. 1.455 for silica). A peculiar property of these materials is their ability to “filter” light. When white light, which contains all visible colors of light, is shone on a photonic crystal, some wavelengths are forbidden from passing through the material, being reflected instead (Figure).

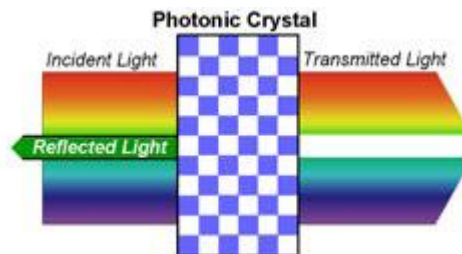


Fig. 2: Principle of visible light modulation by a photonic crystal

The remaining wavelengths are unaffected by the photonic crystal, and they simply pass through. For complete reflection, the refractive index of the wall material must exceed a value of 2.8. Significant reflection can be observed, however, even for lower values of the refractive index.

Literatur

- [1] Zou, D.; Ma, S.; Guan, R.; Park, M.; Sun, L.; Aklonis, J.J.; Salovey, R. “Model filled polymers. V. Synthesis of crosslinked monodisperse polymethacrylate beads.” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 137-144
- [2] Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, **1990**
- [3] Holland, B.T.; Blanford, C.F.; Stein, A. “Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids.” *Science* **1998**, *281*, 538-540
- [4] Holland, B.T.; Blanford, C.F.; Do, T.; Stein, A. “Synthesis of highly ordered, threedimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites.” *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 795-805
- [5] Stein, A.; Schrodin, R.C. “Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond.” *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **2001**, in press, and references therein

- [6] Yablonovitch, E. "Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics", *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059-2062
- [7] John, S. "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices", *Phys.Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486-2489
- [8] Blanford, C.F.; Schroden, R.C.; Al-Daous, M.; Stein, A. "Tuning solvent-dependent color changes of three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) materials through compositional and geometric modifications." *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 26-29
- [8] Schroden, R.C.; Al-Daous, M.; Stein, A. "Self-modification of spontaneous emission by inverse opal silica photonic crystals." *Chem. Mater.* **2001**, in press
- [10] Yan, H.; Blanford, C.F.; Holland, B.T.; Smyrl, W.H.; Stein, A. "General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion." *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1134-1141