

摘 要

光子晶体广阔的应用前景使它成为当今世界范围的一个研究热点,因而得到了迅速发展。目前,微波波段的光子晶体可以通过半导体精密加工方法制备,并已得到了初步的应用。然而利用这种方法制备可见光和近红外波段的光子晶体是极其困难的。在溶液中,表面带有电荷、粒径均匀的胶体颗粒小球在适当的电荷密度和颗粒浓度下,通过静电相互作用,小球自组装生长成面心立方或体心立方排列的周期性结构,形成胶体晶体。由于胶体晶体的晶格尺寸在亚微米量级,它成为制备可见光至近红外波段三维光子晶体的一条简便有效的途径。在这种方法中,粒径分布窄、稳定性高的微球的制备是用胶体晶体制备光子晶体的关键技术问题之一。为此,在总结前人工作的基础上,本论文做了下面几方面的工作。

1. 聚苯乙烯均匀胶体颗粒的制备

本论文通过无皂乳液聚合法合成了聚苯乙烯胶体颗粒,证实了无皂乳液聚合法是制备 400nm~800nm 均分散聚苯乙烯颗粒的有效方法。由于传统无皂法制备聚苯乙烯微球,反应时间长达 20 小时以上,本论文通过研究反应时间对微球粒径和分散性的影响,得出反应时间缩短为 12 小时也可制备出单分散聚苯乙烯微球的结论。

为使制备方法更完善,得到大小可控的单分散微球,本论文研究了各种因素对微球粒径和分散性的影响,结果如下:在其它条件不变时,微球粒径随单体浓度增加呈线性增加;引发剂浓度增加,微球粒径先减小,后增大,当引发剂浓度过大时,导致分散系数变大,微球粒径不均匀;在反应温度为 55~80℃ 之间,无皂法可制备出单分散性很好的聚苯乙烯微球,其中聚合温度低于 64℃ 时,微球粒径随聚合温度升高而增大,聚合温度高于 64℃ 时,微球粒径随聚合温度升高而减小;离子强度是影响微球粒径和分散性的重要因素,微球粒径随离子强度的增加呈增大趋势,但离子强度的增大很容易导致粒径分布变宽。因此制备一定粒径的单分散聚苯乙烯微球,需全面考虑各种因素对微球粒径和分散性的影响。

2. 聚苯乙烯均匀胶体颗粒的界面电性质

本论文通过研究不同离子强度下, PS 微球的 ζ 电势随 pH 的变化曲线, 得出无皂乳液聚合法所制备的胶乳具有较高的稳定性的结论。同时, 实验中还发现, 无皂法所制备的聚苯乙烯均匀胶乳, 存在等电点, 且等电点在强酸性范围; ζ 电势随 pH 的变化曲线存在平台, 不同离子强度下, 平台范围有所变化, 但离子强度小于 0.01mol/L 时, 在 $\text{pH}6\sim10.5$ 之间, 均出现平台, 这一发现, 为寻求聚苯乙烯胶乳的保存条件提供了依据。同时, 也说明在一定的离子强度和 pH 范围, 所得均匀颗粒的 ζ 电势具有良好的一致性, 因而产品 PS 小球有望作为具有一定 ζ 电势值的标准颗粒。在一定离子强度下, PS 微球 ζ 电势值随粒径增大而增大。而离子强度增大时, 一般情况下, ζ 电势会随其增大而减小, 但实验发现, 当离子强度在 10^{-3}M 时, ζ 电势会高于离子强度更小时的电势, 这一反常现象可用柔性层模型、同离子吸附模型或表面电导率模型进行解释。

3. 聚苯乙烯胶体晶体的自组装

本论文在制备得到单分散聚苯乙烯微球后也尝试了胶体晶体的自组装。用云母片作基底, 利用滴膜法加液, 置于干燥器中进行缓慢干燥, 通过控制胶乳浓度达到控制组装层数的目的。本法简单易行, 避免了通常的组装技术中对仪器的洁净、环境条件等要求苛刻的问题。

本研究所得结果, 具有理论和应用意义, 对今后进一步开展此方面的研究, 具有一定的借鉴作用。

关键词: 聚苯乙烯, 无皂乳液聚合, 界面电性质, 胶体晶体, 自组装, ζ 电势

Abstract

Recently, Photonic Crystals have attracted much attention in the world for widely application prospect. At present, photonic crystals for microwave range can be prepared by processing semiconductor precisely, and have got elementary application. But it is very difficult to prepare photonic crystals in visible and near-infra-red range with this method. In solution, if the charge density and particle concentration are in a good situation, monodisperse colloidal particle spheres with charge in the interface can be self-assembled into close-packed face-centered cubic or body-centered cubic periodic structure through electrostatic interaction, resulting in forming colloidal crystals. Colloidal crystals have become a simple and effective method for synthesis of three-dimensional photonic crystals of visible and near-infra-red range because their crystal lattice sizes are just in sub-micron range. With this method, the preparation of microspheres with uniform size and high stability is one of the most critical technical problems. Therefore, on the basis of the conclusions drawn by predecessors, the preparation of polystyrene colloidal particles and their interface electrical properties have been studied in this paper. The research work could be divided into the following three parts.

1. The preparation of uniform colloidal particles of polystyrene

In this part, polystyrene colloidal particles were prepared by soap-free emulsion polymerization. The results showed that it was a useful method for the preparation of uniform polystyrene particles with diameters ranging from 400 to 800 nm.

The polymerization time was more than 20 hours in traditional methods, while a conclusion could be obtained that the polymerization time could be reduced to 12 hours by researching the relation between polymerization time and PS microsphere diameters as well as size distribution. In order to prepare the PS microspheres with controllable sizes, the influence factors on PS microsphere diameter and size

distribution have been investigated. The results revealed: When other factors were kept constant, the diameter of PS microspheres increased in line with increasing monomer concentration. When the concentration of initiator reagent increased, the diameter of PS microspheres decreased at first and then increased with a broad size distribution. Polymerization temperature was a very important factor which intensively affected the PS particles size. The research showed that monodisperse PS microspheres could be well prepared by soap-free emulsion polymerization at the reaction temperature from 55 to 80 centigrade and the microspheres with the largest diameters could be obtained at the temperature of 64 centigrade. Ionic strength was also an important factor on PS particles size and size distribution. The diameter of PS microspheres increased with increasing ionic strength, but the increase of ionic strength could lead to broadening on size distribution. Thus, when preparing certain size PS microspheres, all factors mentioned above should be considered comprehensively.

2. The interface electrical properties of polystyrene uniform colloidal particles

In this part, by researching on the variable curve of ζ -potential along with pH in different ionic strength, we concluded that the polystyrene colloidal particles prepared by soap-free emulsion polymerization were relatively stable. The particles had an isoelectric point (IEP) in the strong acid range. Their zeta-potentials were invariable with the pH varied from 6 to 10.5, the constant ζ -potentials value provided an evidence for getting the suitable conditions for storing polystyrene particles, and the constant also implied that the PS microspheres could be used as model particles for its stable ζ -potential. At certain ionic strength, the ζ -potential increased with the size of polystyrene microspheres increased. Generally speaking, the ζ -potential will decrease as the ionic strength increased, but in this work we found that the ζ -potential at ionic strength of 10^{-3} mol/l was anomalously larger than that at lower ionic strength. The phenomenon could be explained by the hairy layer model, the co-ion adsorption model, or surface conductivity model.

3. The self-assembly of polystyrene colloidal crystals

The self-assembly experiment was proceeded using the prepared monodispere polystyrene microspheres. In this experiment, the mica piece was used as a substrate, the latex was enriched by dropping-casting method and slowly dried in a desiccator, the thickness of crystal layers could be controlled by changing the concentration of latex. This self-assembly method is simple and can be carried easily.

All research works presented above are of great academic and practical significance. So it worthy of being referred to for subsequent research work.

Key words: Polystyrene, Soap-free emulsion polymerization, Interface electrical properties, Colloidal crystals, Self-assembly, ζ - potential.

严亚 硕士学位论文答辩委员会成员名单

姓名	职称	单位	备注
陈邦林	教授	化学系	主席
徐承天	副教授	化学系	
陆维留	副教授	化学系	

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是我在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确说明并表示谢意。

作者签名： 马五 日期： 2005.6

学位论文授权使用声明

本人完全了解华东师范大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅。有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

学位论文作者签名： 马五

导师签名： 马五

日期： 2005.6

日期： _____

第一章 绪 论

1.1 光子晶体与胶体晶体概述

1.1.1 光子晶体

20 世纪被称为“电的世纪”，电已经走进我们现代生活的每一个角落。以电子为载体的电子学及其技术，在不足百年的时间内就对人类做出了伟大而辉煌的贡献^[1]。进入 21 世纪，信息产业的发展要求得到微型化和高速化的集成回路，但由于半导体的工作载体是电子，电子具有静止质量并且相互间存在库仑作用，电子本身的性质决定了这种发展具有难以突破的限制^[2]。比如线路越细电阻就越大，电路中能量损耗也越大，从而导致集成电路发热。此外，信息传输速度越快对信号同步的准确性要求也更高，半导体器件的能力已接近了极限。因此，寻找一个潜力更大的信息载体来取代电子，已经成为当代人们必须面对的课题。信息业的梦想之一，是由光子替代电子传递信息，因光子具备了电子所不具备的许多优势：首先，光子的传播速度快，在介电材料中的传播速度可达到 10^8m/s 数量级，而电子在金属中的传播速度只能达到 $10^4\sim 10^5\text{m/s}$ 数量级；其次，光作为载体每秒可以携带更多的信息，而且在电介质中的传输带宽要远大于金属导线，光纤系统的带宽可达到 10^{12}Hz 数量级，而金属导线(如电话线)的带宽只能达到 10^5Hz 数量级；第三，光子之间没有电子之间那么强的相互作用，使之传输时极大地降低了能量损耗^[3]。因此，用光子代替电子作为信息的载体将会大大提高信息传输速度和信息处理能力。但问题的关键是能否找到像适合集成电路的半导体材料那样适合集成光路的材料？1987 年 Yablonovitch^[4]和 John^[5]分别独立提出光子晶体(Photonic Crystals)的概念。光子晶体的出现使人们看到了解决这些问题的希望。

光子晶体是介电常数随空间呈周期性变化的材料，其周期为光波长量级，光子在光子晶体中受到调制^[6,7]。光子晶体中介电常数的周期变化对光子的影响与半导体材料中周期性势场对电子的影响相类似。在半导体材料中，由于周期势场的作用，电子会形成能带结构，带与带之间有带隙(如价带与导带)，电子的能量如果落在带隙中，就无法继续传播。在光子晶体中，由于介电常数在空间

的周期性变化,也存在类似于半导体材料那样的周期性势场。当介电常数的变化幅度较大且变化周期与光的波长可相比拟时,介质的布拉格散射也会产生带隙,即光子带隙。频率落在禁带中的光是被严格禁止传播的。因此光子晶体也叫电磁晶体(Electromagnetic Crystals)或光子带隙(PBG—Photonic Band Gap)材料^[9]。这种光子晶体具有“光半导体”的功能^[9]。光子晶体的介电常数周期性变化排布所产生的光子能带和光子能隙,可以对包括可见光光谱范围内的光子的传播和自发辐射进行控制,使光子晶体有可能像半导体对电子科技的发展所起的作用那样,对光学科技的发展起着重要作用^[10,11]。光子晶体广阔的应用前景使它成为当今世界范围的一个研究热点,因而得到了迅速的发展。1999年12月17日的美国《科学》杂志把光子晶体列为1999年的十大科学进展之一^[12]。

迄今为止,人们已经发明了许多种制备光子晶体的方法,主要可以分为以下两种:第一种是用机械加工的方法制备微波区域的光子晶体^[13]。最初人们制备二维、三维光子晶体都是用精密机械打孔的方法。这种方法由于受机械加工精度的制约,制备光学带隙在近红外、可见和紫外区域的光子晶体是非常困难的。随着自下而上(Bottom Up)战略的提出,自组装技术制备光子晶体越来越受到人们的重视。因此人们提出了第二种制备光子晶体的方法,即胶体法^[14]。

1.1.2 胶体晶体

胶体是一种特殊的分散体系,它的分散颗粒的特征长度介于1~1000nm之间。一般称分散的颗粒为胶体颗粒,它们在液态介质中将做无规则的热运动(布朗运动)。因此,它们的行为可以被视为类似于大分子,可用统计力学的理论来描述它们^[15,16]。制备均一稳定的胶体是现代胶体科学的重要课题之一。均一稳定是指胶体颗粒的形状、大小、化学成分、结晶性质及表面功能团均一,并且整个胶体体系稳定。传统的无序胶体体系已经发展成为一门相对成熟的学科,近年来,人们开始了对有序胶体体系的研究。直径和外形相同的或称具有单分散度的球形胶体颗粒(直径一般在100nm到1000nm)在水这类液体中按类似于原子晶体结构排列方式排列,这种有序化排列过程可以是自组织形成或在外界的某种强制方式下排列形成,其结构具有长程有序晶体的特征,称之为胶体晶体(Colloidal Crystals)^[17]。胶体晶体中占据每一个晶格点的是一个胶体颗粒,

而不是通常晶体中的分子、原子或离子,用扫描电镜甚至光学显微镜就能够很方便地进行观察,因而它可作为一种模型来研究晶体的结构^[18]。

目前,用胶体颗粒自组装光子晶体主要有两种方法:第一种为类蛋白石结构,即胶体晶体。蛋白石是天然的胶体晶体,由二氧化硅颗粒的有序沉积形成,由于对光波的衍射,出现美丽的颜色。类似地,人工合成的 SiO_2 、PS等许多胶体粒子的稀溶液也可以自发沉积得到相似结构,被称为合成蛋白石(synthetic or artificial opal),即类蛋白石;第二种方法就是形成所谓的反蛋白石(inverse opal)或称为三维有序大孔材料(3DOM),如图1.1-1^[19],利用二氧化硅、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)球排列得到的胶体晶体作为模板,而后往其空隙中填充高折射率材料如半导体,或金属纳米粒子、染料、复合颗粒等,多次填充后或蚀刻或煅烧除去模板,得到反蛋白石结构。这种方法比前一种更具优势从而研究得比较多。

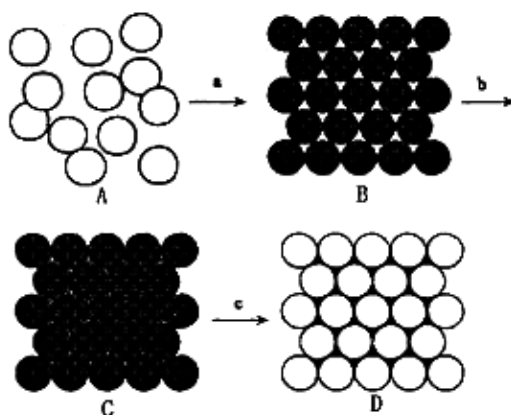


图1.1-1 蛋白石与反蛋白石光子晶体的制备示意图

A: 单分散胶体球, 如 SiO_2 , PS, PMMA及其它复合胶体粒子 B: 胶体粒子紧密排列得到蛋白石结构(胶体晶体) C: 蛋白石空隙间填充了高折射率材料, 如半导体、金属氧化物、染料、聚合物及金属等 D: 蛋白石模板被除去得到反蛋白石, 原胶体粒子位置为空气等介质

a: 胶体粒子自组装排列, 通常有重力沉积, 垂直沉积, 电泳沉积等方法, 这一步得到的本身也是光子晶体。b: 蛋白石空隙的填充, 可以电化学沉积, 无电沉积, 化学气相沉积, 纳米晶填充, 溶胶-凝胶法等, 有时需要多次填充。c: 反蛋白石形成, 原蛋白石模板被除去: 如 SiO_2 模板以HF腐蚀。聚合物模板可以煅烧或溶剂溶解除去。事实上, 这种逆转可以多次进行

Fig.1.1-1 Schematic representation of the synthesis process for Opal and inverse opal photonic crystals

A: Monodisperse colloidal spheres, such as SiO_2 , PS, PMMA and other composite colloidal particles B: Colloidal particles close packed into opal structure (colloidal crystal) C: The voids of the opal filled with high refractive index materials, such as semiconductors, metal oxides, dyes, polymers, metals etc. D: Inverse opal was obtained by removing opal template, the original place of the colloidal particles is filled with air

a: Colloidal particles self assemble, usually through gravity sedimentation, vertical deposition, electrophoretic deposition resulted in photonic crystals themselves. b: fill the void of the Opal, through electrode position, electroless deposition, chemical vapor deposition, nanocrystals filling, sol-gel process, etc. Sometimes, multistep filling is needed. c: Inverse opal was obtained by removing the original opal template: for example, silica template was etched by HF, polymer templates was removed by calcinations or dissolution. In fact, this reverse process can be done many times.

胶体晶体在制备光子晶体方面具有得天独厚的优势：首先，胶体晶体本身就是两种电介质(胶体粒子和粒子间的空气)在空间上的三维点阵，通过调节粒子的粒径可方便地调节点阵单元和排列间距大小。其次，以胶体晶体为模板所制备的多孔材料，是胶体晶体三维有序结构的反向(或负性)复制，所得的孔结构是两种电介质(孔壁和孔材料)空间上的三维点阵，通过调节充填在胶体晶体模板中的材料种类和形成胶体晶体的单分散粒子的粒径，可以方便地调节孔壁材料的介电常数和所制备材料的孔径；最后，也是最重要的，可以通过向胶体晶体粒子间的空隙中或所制备的多孔材料中充填其它电介质材料，提高胶体粒子或孔壁材料与所充填材料在介电常数上的差异，从而形成宽禁带、禁带可控和禁带完全的光子晶体^[20]。

由于胶体晶体的晶格常数尺寸在亚微米量级，而且很容易将单分散的胶体微球自组装生长成周期性结构，制备过程所需费用较低，所以自组装胶体微球已成为制备可见光(甚至紫外光或更短波长)至红外波段三维光子晶体的一条简便有效的途径。作为一类光子晶体，胶体晶体不仅可以用于制作滤光器和光开

关、高密度磁性数据存储器件、化学和生物传感器,而且为模板技术制备具有完全光带隙的有序孔结构(反opal结构)提供理想模板^[11]。

1.2 光子晶体与胶体晶体的研究现状

光子晶体自1987年诞生以来,引起了学术界的广泛重视,是目前光子学的一个非常热门的研究领域。目前,光子晶体的工作波长在实验室已经从微波波段推进到可见光波段。但是可见光波段的光子晶体的使用制造仍然是一个挑战。制备光子晶体的困难在于:首先,光子晶体要求结构单元“原子”是有序排列的,并符合某种对称性;其次,光子晶体要求结构单元折射率之间呈现出随空间周期性的变化,并且周期为光波长量级。这样,光子晶体的人工制作将变得十分困难。比如工作在可见光波段的光子晶体,其晶格常数为微米量级,人工控制微米量级的单元周期性排列还十分困难。此外还要求两种介质之间有一定的折射率差。从理论和实践看来,光子禁带的产生取决于介质的折射率比、填充比以及晶体的几何构型 and 对称性。光子晶体中介质的折射率差越大,越有可能产生光子晶体。在早期fcc(面心立方)结构光子晶体的理论研究中,发现由球形颗粒构成的fcc结构由于高对称性而引起的能级简并使得该构型光子晶体不能产生完全带隙,因此,在结构上打破对称性带来的能级简并是光子晶体制作中要考虑的问题。制备光子晶体最大的困难是在光子晶体中引入某种缺陷,而使得光子晶体禁带中特定位置产生缺陷态。比如,在圆柱形排列形成的二维光子晶体中,引入缺陷可以在禁带中形成缺陷态,通过改变其中一根圆柱的半径,变大或者变小,从而使得该缺陷态形成于禁带中的不同位置。这样,理论上可以通过改变缺陷的性质或几何形状,来获得禁带中不同位置处的缺陷态,在实际应用中有着特别的意义^[21]。

在利用胶体晶体制备可见光至红外波段三维光子晶体的探索中,实验室研究主要集中在制备类蛋白石(opal)及其反结构(inverse opal)。制备过程包括单分散亚微米胶体粒子的制备和粒子后来的自组装。由于制备和自组装的因素,目前材料基本限于球形粒子。在整个制备过程中,获得单分散的胶体粒子是非常关键的,其标准偏差宜小于5%^[22]。理论计算表明:多分散度大于2%到5%,足以损害或是关闭整个完全带隙^[23],过大的偏差造成过多的缺陷,会破坏光子带

隙而缺乏实用意义。因此,胶体粒子的单分散性是用此法制备光子晶体的必备条件。由于许多材料制备成单分散均一颗粒十分困难,目前用于制备的材料主要还是二氧化硅、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以及以这几种材料的单分散粒子为基础的核壳粒子。现在国外有许多商业化产品,但是价格较贵。因此,制备粒径分布窄、稳定性高的微球仍为现阶段用胶体晶体制备光子晶体的关键技术问题之一。

1.3 本论文的研究目的和意义

综上所述,光子晶体具有广阔的应用前景,而利用胶体晶体制备可见光至红外波段三维光子晶体的方法是一种简便有效的方法。在此法中,制备粒径分布窄、稳定性高的微球是用胶体晶体制备光子晶体的关键技术问题之一。而稳定性高的胶体微球要求其表面具有较高的电荷,因此对所制备微球颗粒进行界面电性质研究对其组装胶体晶体具有重要意义。因此,本论文在前人研究的基础上,以聚苯乙烯胶乳为研究对象,主要讨论均分散聚苯乙烯胶体颗粒的制备、组装及其界面电性质。主要从以下几方面入手研究:

(1)寻找合适的方法合成均分散聚苯乙烯微球。制备聚合物微球的方法很多,如乳液聚合法、悬浮聚合法、分散聚合法、微波辐射法、种子聚合法、溶胀法等,而组装胶体晶体需分散相颗粒大小均一,因此寻找合适的方法制备均分散颗粒是必须解决的问题之一。

(2)研究合成过程中各种因素对 PS 微球粒径的影响。要通过胶体晶体制备可见光至近红外波段三维光子晶体,需使胶体晶体的晶胞尺寸与可见光波长(400-800nm)相当,因此所制备微球的大小需能控制。因而研究单体用量、引发剂用量、反应温度、离子强度等因素对微球粒径的影响具有重要意义。

(3)研究所制备微球的界面电性质。由于排列胶体晶体的微球颗粒要求具有较高的稳定性,因而其表面需具有较高的电荷,因此需对所制备微球颗粒进行界面电性质研究,找到能稳定保存所制胶乳的条件。

(4)研究均分散微球组装胶体晶体的方法。研究不同的组装技术,以期得到有序排列的胶体晶体。

参 考 文 献

- [1] 于学亚, 曾兆华, 杨建文等. [J]. 人工晶体学报, 2002, 31(6): 602-607
- [2] 陈凯, 盛秋琴, 韩军等. [J]. 光电子技术, 2003, 23(1): 16-23
- [3] 刘玉富. [J]. 昆明大学学报(综合版), 2003, (1): 52-54
- [4] Yablonovitch E. [J] Physics and electronics, 1987, 58: 2059-2062
- [5] Joan S. Strong. [J]. Phys. Rev. Lett, 1987, 58: 2486-2489
- [6] 杨旅云, 邱建荣. [J]. 激光与光电子学进展, 2003, 40(8): 51-56
- [7] An Xiang, Jianping Gao, Hongkui Chen, et al. [J] Chinese Chemical Letters, 2004, 15(2): 228 - 230,
- [8] 张友俊, 杨庆祥, 李英. [J]. 上海大学学报(自然科版), 2004, 10(3): 283-288
- [9] 李蔚. 专题报导, 2003. 6: 40-42
- [10] 张道中. [J]. 量子电子学报, 1998, 15(6): 578
- [11] 汗静, 袁春伟, 黄宗兵等. [J]. 物理学报, 2004, 53(9): 3054-3058
- [12] 快素兰, 章俞之, 胡行方. [J]. 无机材料学报, 2001, 16(2): 193-199
- [13] 曹丙祥, 蔡伟平, 李越, 孙丰强. [J]. 前沿进展, 2004, 33(2): 127-132
- [14] Stein A, Schroben R C. Cuur. Opin. [J]. Sci, 2001, 5: 553
- [15] Pierranski P. [J] Contemp. Phys, 1983, 24: 25
- [16] Xia Y N, Gates B, Yin Y D et al. [J] Adv. Mater, 2000, 12: 693
- [17] 潘明祥, 汪卫华, Alice P. Gast. [J]. 物理. 2000. 029(008): 468-475
- [18] K P Velikov, C G Christova, R P A Dullens et al. [J]. Science, 2002, 296: 106-1091
- [19] 丁敬, 陈东, 唐芳琼. [J]. 化学进展, 2004, 16(4): 492-499
- [20] 丛海林, 曹维孝. [J]. 化学通报, 2005, (2): 81-86
- [21] 宋海青, 徐雷. [J]. 光子晶体的原理与应用, 2004, 24(6): 3-7
- [22] 黄忠兵, 高继宁, 汪静等. [J]. 物理化学学报, 2004, 20(6): 651-655
- [23] Li Z Y, Zhang Z Q. [J]. Phys. Rev. B, 2000, 62: 1516-1519

第二章 聚苯乙烯均匀胶体颗粒的制备

2.1 聚苯乙烯均匀颗粒的制备方法概述

利用胶体晶体制备可见光至红外波段三维光子晶体的过程中,制备粒径分布窄的微球是其中的关键技术问题之一。一般认为粒径分散系数小于 5%时具有单分散性。单分散聚合物微球具有球形度好、尺寸小、比表面积大、吸附性强及功能基在表面富集,表面反应能力强等特异性^[1],因而在胶体科学、生物材料、涂料油漆等方面有着广泛的应用。例如尺寸均一的单分散聚合物乳胶粒子可以作为精密仪器的校正标准;表面带有官能团的聚合物乳胶粒子可以用作药物的载体、蛋白质的分离和提纯^[2];在材料科学研究中,胶态晶体可作为有序介孔材料的生长模板来制备拥有与光波长相当尺寸孔径的各类介孔材料等。而单分散聚苯乙烯颗粒,更因其高度的单分散性、理想的球状外形及易控的粒径大小和表面电性而在胶体科学研究中有着非常广泛的应用^[3,4]。

聚苯乙烯颗粒由苯乙烯单体聚合而成。反应物苯乙烯是一种常用的化工原料,主要用于生产塑料和合成橡胶,如聚苯乙烯、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯(ABS)树脂、苯乙烯—丙烯腈(SAN)树脂、苯乙烯—丁二烯橡胶(SBR)等。苯乙烯^[5]化学式为: C_8H_8 , 式量为 104.15, 熔点为 $-30.6^{\circ}C$, 沸点为 $145.2^{\circ}C$, 密度为 $0.909g/cm^3$, 折光率为 1.5434, 燃点为 $34^{\circ}C$, 在空气中爆炸范围为: 1.1%~6.1% (体积)。纯净的苯乙烯是无色、透明、易燃、略带毒性、有芳香味、不溶于水的液体,易溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂。产物聚苯乙烯^[6]是无味、无臭、无毒的白色颗粒,溶于芳香烃、脂肪族酮或酯。数均分子量为 5~10 万,密度为 $1040\sim1090\text{ kg/m}^3$, 具有耐化学腐蚀性、耐水性和优良的电绝缘性。

常用的制备聚苯乙烯颗粒的方法有悬浮聚合法、种子溶胀聚合法、微波辐射法、分散聚合法、乳液聚合法。悬浮聚合法是一种特殊类型的沉淀聚合,是指借助搅拌将单体分散成小液滴状并悬浮在水中进行的聚合反应。此方法特点为:用水作为反应介质,制备过程中无废物处理,可以制得微米级球体,制备的粒径一般在 $100\sim1000\mu m$ 之间,但粒径分布较宽,是多分散性的^[7]。种子溶胀聚合法是在制备过程中,先用其它方法制成小粒径种子微球,然后用单体进行溶胀,使颗粒长大,再引发聚合。该法步骤繁琐,条件苛刻,耗时冗长,条

件不易控制^[1,8,9]。微波辐射法是改用微波进行反应加热的一种聚合技术。用微波加热时能量作用在整个被加热体上,内外同时受热,无需依赖热扩散,因此可实现快速整体加热,无热滞后现象^[10]。同时,微波辐照增加了反应的选择性,提高了反应的收率,甚至使原来一些难以进行的反应得以顺利进行,因而微波加热具有快速、高效、节能、省时、无污染等特点^[11]。分散聚合是一种特殊类型的沉淀聚合,反应开始前,反应体系为均相体系,单体、分散稳定剂和引发剂都溶解在反应介质中,当聚合物链增长到临界链长后,聚合物即从反应介质中沉析出来,并借助于分散稳定剂的作用悬浮于反应介质中形成小颗粒^[12,13]。用此法制备出的微球具有很好的单分散性^[9]。乳液聚合是制备聚合物的一种重要技术,是指在搅拌下借助乳化剂的作用,单体在水中分散成乳状液而进行的聚合反应。最早关于乳液聚合方法的报道出现在1932年^[14],在经历了1930-1950年的初步发展成为目前在聚合物制备中举足轻重的工业方法。用这种方法能制备粒径为100~700nm的颗粒,其中乳液聚合一步法得到粒径一般小于500nm,两步法能制备较大的粒子。乳液聚合由于以水为介质,体系粘度低,易传热,温度较易控制。乳液聚合的另一个优点是聚合速率快,同时产物分子量很高,这是因为在聚合时,链自由基处于孤立隔离状态,长链自由基彼此难相遇,这样致使自由基寿命较长,终止速率较小。乳液聚合法广泛用于高分子材料的合成过程,但由于一般的乳液聚合最终产物中残留有乳化剂,导致高分子材料的耐水性、表面光滑性等大大下降。同时乳化剂的存在也污染了环境。因此该法的应用受到限制。近年来在乳液聚合的基础上发展起来的无皂乳液聚合反应技术,恰恰克服了上述缺点,可以得到高纯度、单分散、窄分布的高分子微球,广泛应用于临床医学、材料科学、细胞学、色谱分离等领域。因此无皂乳液聚合自诞生之日起便获得了高度重视^[15]。

综上所述,制备均分散聚苯乙烯较好的方法有微波辐射法、分散聚合法、乳液聚合法和无皂乳液聚合法。微波辐射法需特殊装置改装;分散聚合法是制备单分散聚合物微球的一种有效方法,但该方法需借助分散稳定剂使乳液稳定,造成产品“不洁”问题,并且分散聚合法中,分散介质大部分为有机溶剂,给实验操作增加困难且带来环境污染问题;传统的乳液聚合法,乳化剂消耗大,并且不能完全从聚合物中除去,从而影响产品纯度及性能。因此,在几种制备

聚苯乙烯的方法中,根据制备要求,单分散性要好、粒径可控、操作简单、方便的原则,选用了无皂乳液聚合法制备聚苯乙烯均匀分散颗粒。

2.2 无皂乳液聚合法

无皂乳液聚合 (soap-free emulsion polymerization),是在传统乳液聚合的基础上发展起来的一项聚合反应新技术,是指完全不含乳化剂或仅含少量乳化剂(其浓度小于临界胶束浓度 CMC)的乳液聚合过程^[16,17]。最早的无皂乳液聚合是由 Gee, Davis 和 Melville^[18]于 1939 年在乳化剂浓度小于 CMC 条件下进行的丁二烯乳液聚合。1960 年 Matsumoto 和 Qchi^[19]在完全不含乳化剂的条件下,合成了聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及聚醋酸乙烯酯乳液,这些乳胶粒具有单分散性粒度。此后相继出现了许多有关无皂乳液聚合研究的报道。目前对无皂乳液聚合的研究居于领先地位的是美、日等国,我国对此的研究起步较晚,但鉴于对它的重要性的认识,进入 90 年代以来,特别是近年来,国内已有不少研究机构和学者开始从事这方面的研究工作,如浙江大学、广州市化学工业研究所、南开大学、天津大学、中国科学院等,并取得了不少重要的成果^[20]。

2.2.1 无皂乳液聚合的特点

无皂乳液聚合和传统的乳液聚合方法相比,具有以下几个突出优点^[21-23]:

1. 无皂乳液聚合所制备的乳胶粒子具有粒子表面比较“洁净”的特点,它避免了传统乳液聚合中乳化剂带来的许多弊端,如乳化剂消耗大,不能完全从聚合物中除去从而影响产品纯度及性能等。而无皂乳液聚合仅需加入电解质(如 NaCl)、依靠引发剂残基或依靠单体、极性基团在微球表面形成带电层即可使乳液稳定。

2. 无皂乳液聚合所制备的聚合物微球的主要特点是单分散性,微球尺寸较常规乳液聚合的大。无皂胶乳颗粒之所以分散均匀,主要有两个原因^[24]:

①颗粒成核时间短。传统的乳液聚合当转化率达到 15—20%时,成核过程结束,而无皂乳液聚合则转化率在 10%左右就已不再成核。在这样短的时间内,颗粒尺寸自然不会相差太大。

②不同尺寸的乳胶粒之间存在着吸附自由基和相互聚结的竞争。在无皂乳

液聚合中, 较小的颗粒表面电荷密度相对较低, 比大颗粒更易吸附液相中的自由基, 也易彼此发生聚结, 从而使颗粒分布趋向均匀。在胶束成核体系中, 能够观察到的最小颗粒可达 5—10nm, 在均相成核体系中一般小于 10nm, 这些核或者开始就比较均匀, 或者通过彼此聚结、竞争反应而达到均匀。

正是由于无皂胶乳具有“洁净”和“单分散性”的特点, 因而, 近年来对无皂聚合的研究已经得到普遍重视, 产品应用也越来越广^[25,26]。

2.2.2 无皂乳液聚合的理论研究概况

传统的乳液聚合中, 根据比较为人们所接受的 Smith-Ewart 理论^[6]: 当单体含有水溶性引发剂, 乳化剂浓度大于 CMC 的溶液被搅拌时, 单体和乳化剂在水中分散的位置如图 2.2-1:

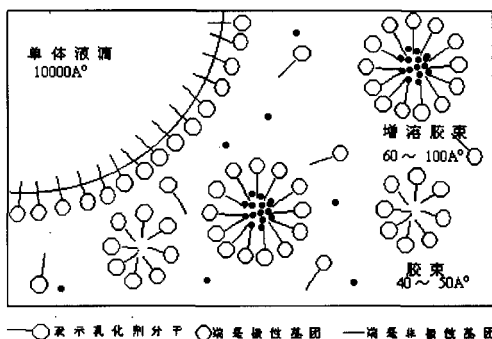


图 2.2-1 乳液聚合体系示意图

Fig. 2.2-1 sketch map of emulsion polymerization system

从示意图可看出, 乳化剂分布在三个不同位置: 单体液滴表面; 作为胶束而存在; 少量乳化剂以分子或离子形式溶解在水中。因此, 乳化剂的作用一是降低界面张力, 使单体分散成细小的液滴; 二是在液滴表面形成保护层, 防止其凝聚, 以利乳液稳定; 三是增溶, 使单体易溶于胶束中。从示意图可看出, 单体也分布在三个不同地方: 少量单体溶于水中; 大部分单体分散成液滴; 一些单

体在增溶胶束内。其中, 增溶胶束内单体的浓度高于水中单体的浓度。单体液滴在数量上少于胶束数, 胶束数约为单体液滴数的一百万倍, 但单体液滴的直径却大得多。胶束总表面积比液滴要大得多, 因此有利于捕捉水中游离基。由于水相中单体极少, 初级游离基和水中单体反应, 生成的链自由基增长很慢, 随着它们的生成逐渐获得表面活性, 最终进入胶束。初级游离基也有可能进入单体液滴, 但胶束数比单体液滴数大得多, 约为 100 万倍, 故初级游离基进入胶束的几率最大, 因此, 单体液滴不是主要聚合场所, 水溶性引发剂在水中产生的初级游离基扩散进入胶束, 引发单体聚合。胶束外的单体也可进入胶束, 于是形成了含聚合物的增溶胶束, 称为 M/P 乳胶粒。随着反应进行, M/P 乳胶粒的直径不断扩大。单体聚合完成后, 形成了外面仍有乳化剂分子包围的聚合物乳胶粒。聚合物乳胶粒的直径增大以及不断地生成是以单体液滴的消耗为代价, 单体液滴是供应单体的仓库。单体分子不断进入胶束, 然后进入 M/P 乳胶粒, 进行聚合反应, 液滴直径逐渐变小直到消失。因此, 作为传统的乳液聚合机理, 是借助乳化剂在介质中形成的胶束作为聚合反应的场所, 使水溶性引发剂扩散其内, 间歇性地引发和终止聚合反应过程。乳液聚合技术最重要的特征为分隔效应, 即聚合增长中心被分隔在为数众多的聚合场所内, 这一特征也使乳液聚合具有聚合速率高及产量、分子量高等优点, 同时还使生产工艺乃至产品结构及性能易于控制调整。而从乳液聚合衍生出的无皂乳液聚合技术, 由于完全不含或仅含有微量乳化剂, 因此其成核与稳定机理不同于传统乳液聚合。

2.2.2.1 无皂乳液聚合的成核机理

目前普遍接受的成核机理可归纳为均相成核机理、齐聚物胶束成核机理和母体粒子凝聚成核机理。

1. 均相成核机理

一般认为均相成核机理适用于极性单体, 该机理是 1969 年由 Fitch 和 Tsai 提出^[27]的, 之后 Goodwin、Hansen 及 Feeney 等人进行完善和充实^[28]。该理论的主要观点为^[20, 23]: 聚合反应的最初阶段是在水相中进行。引发剂首先在水相中分解生成自由基, 继而与溶于水中的单体分子引发聚合并进行链增长反应, 链增长速度比较快, 反应遵从均相动力学。当生成的聚合物分子链长达到某一临界

值时, 便自身缠结, 从水相析出, 形成初始乳胶粒子。这些粒子比表面积较大, 表面电荷密度较低, 粒子之间的静电排斥力不足以使粒子稳定, 因此, 粒子间会相互聚结直到生成稳定的乳胶粒, 同时, 乳胶粒子被单体溶胀, 进行增长反应。聚合就在乳胶粒中进行, 这种成核机理可用图 2.2-2 表示。

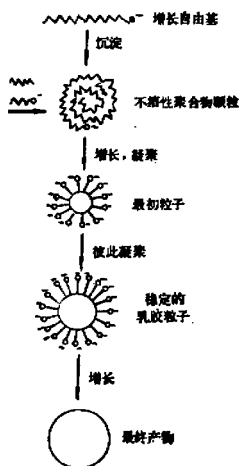


图 2.2-2 均相成核示意图

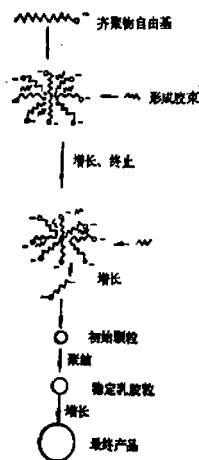


图 2.2-3 齐聚物胶束成核示意图

Fig. 2.2-2 Homogeneous nucleation

Fig. 2.2-3 Oligomer micelle nucleation

2. 齐聚物胶束成核机理

Goodwall^[28, 29]等人通过对以过硫酸钾(KPS)为引发剂的苯乙烯无皂乳液聚合反应的研究, 提出了齐聚物胶束成核机理。该理论的主要内容: 引发剂首先在水相中分解生成自由基, 继而与溶于水中的单体分子引发聚合并进行链增长反应。在聚合反应初期, 引发速度比链增长速度快, 首先在水相生成大量具有一定长度疏水链段的齐聚物, 链的一端带有亲水性的引发剂碎片 $\cdot\text{SO}_4^-$ 基团, 使齐聚物本身具有表面活性剂的作用, 当这些齐聚物达到相应的临界胶束浓度时, 彼此并靠在一起形成齐聚物胶束, 并增溶单体, 形成增溶齐聚物胶束, 起初这些胶束比较稳定, 当单体分子或链增长自由基扩散到胶束中进行反应时, 颗粒体积增大, 表面密度下降, 颗粒变得不稳定, 彼此发生聚集, 直至生成稳

定的粒子。其成核机理可用图 2.2-3 表示。

3. 母体粒子凝聚成核机理

该机理是张茂根等人在研究少量水溶性共聚单体存在下, 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯(MMA/BA)无皂乳液聚合时提出的, 该理论认为^[30,31]: 水溶性共聚单体存在下的 MMA/BA 无皂乳液聚合中, 粒子的形成是成核-凝聚-增长共同作用、相互竞争、多步成粒的结果。聚合初期, 首先由引发剂引发水相单体聚合, 当增长自由基达到临界成核链长时, 沉淀析出, 即均相成核生成大量初级粒子。这些初级粒子的尺寸很小, 表面电荷密度很低, 因此很不稳定, 极易凝聚。凝聚形成的粒子具有较高的表面电荷密度, 是胶态稳定的成熟乳胶粒。聚合初期均相成核-凝聚成粒是主要的。随着聚合转化率的提高, 体均粒径变化不大, 数均粒径变化更小, 粒径和粒径分布还有一定的起伏变化, 这种现象称为周期成核现象, 这是成核-凝聚相互竞争的结果, 但乳胶粒一旦形成, 就吸收单体和自由基进行增长, 导致粒子表面电荷密度降低, 又变得不稳定, 促使粒子进一步凝聚, 产生粒径较大的粒子。因此随后的聚合中体系既有粒径较大的粒子, 也有较小的粒子, 这是成核-凝聚-增长共存的阶段。成核过程持续到单体液滴消失之前。成核-凝聚-增长共同作用的结果, 导致粒径分布变大。单体液滴消失后, 成核过程结束, 小粒子因表面能较大容易凝聚而逐渐消失, 数均粒径明显增大。这时增长-凝聚是主要的, 增长导致粒子表面电荷密度减小, 粒子稳定性降低, 凝聚导致粒子表面电荷密度和稳定性增加, 两者都导致粒径增大。较小粒子在增长过程中优先凝聚, 使粒子大小逐渐趋向均一, 粒径分布变窄, 得到单分散性较好的乳液。简言之, 乳胶粒子的成核过程属多步成核机理: 先均相成核, 形成不稳定的初始粒子, 然后凝聚成稳定乳胶粒, 其粒径分布经历了先变宽后变窄的过程, 这是聚合过程中成核-凝聚-增长共同作用, 相互竞争的结果, 它还导致了聚合初期出现周期成核的现象。

母体粒子凝聚成核机理实质上是均相成核机理和齐聚物胶束成核机理的综合, 因为在均相成核与胶束成核中均有初始颗粒的凝结现象发生。而 Munro 指出^[32], 任何一种机理都不能完全描述所有单体的粒子成核机理。因为单体的水溶性情况对反应机理存在很大的影响。一般认为, 水溶性较大的单体遵循均相

成核机理,而水溶性小或疏水性单体则倾向于遵循齐聚物胶束成核机理。成核过程是在低转化率下结束的,稳定的胶粒生成后,聚合主要在单体溶胀的乳胶粒中进行,然后乳胶粒增长类似于常规乳液聚合^[29]。

2.2.2.2 无皂乳液聚合的稳定因素

胶乳粒子由于比表面积大,具有很高的界面能,因而粒子间易发生团聚,失去稳定性。但是,采用无皂乳液聚合法所制备的胶乳粒子,能较长时间保持粒径不变,保持相对高的稳定性,主要是下列三种稳定因素起作用^[33]。

1. 表面活性物质的影响

在无皂乳液聚合过程中,形成的表面活性物质包括表面活性齐聚物自由基及“死”的表面活性齐聚物,它们都对乳液稳定性有所贡献。

2. 结构因素

无皂乳液的稳定性与聚合物的极性有关,聚合物的极性增加引起水相界面相互作用增强,并能降低表面能,提高胶乳的聚集稳定性,反之,憎水性增加,稳定性降低。

3. 静电因素

在乳胶粒中大分子链上的离子基团分布在乳胶粒表面上,使乳胶粒带上电荷,不同的乳胶粒带有同种电荷,相互排斥,使乳胶粒稳定地悬浮于乳液体系中。

因此,无皂乳胶粒子主要是由离子型引发剂残段、亲水性和乳胶粒子所带电荷来稳定的。要增强粒子稳定性,原则上应增强粒子表面的电荷和亲水性,使表面吉布斯自由能充分降低。

2.3 实验仪器和试剂

1. 实验仪器

AB 104-N 型电子天平 (Mettler Toledo Group);

85-2 型恒温磁力搅拌器 (上海司乐仪器厂);

pHS-3 型数字酸度计(杭州亚美电子仪器厂);

KQ218 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);

影像分析仪(上海中晨数字技术设备有限公司);

Hitachi H-600 透射电镜(TEM);

710 FT-IR 分光光度计(美国 Nicolet);

SHZ-D (III) 循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂)

JSM-6360LV 型号 SEM(日本电子(JEOL)公司)

2. 实验试剂

苯乙烯(C_8H_8): 化学纯试剂, 上海凌峰化学试剂有限公司, 聚合前单体先用 10% 的氢氧化钠水溶液洗涤三次, 除去单体中的阻聚剂, 然后用蒸馏水洗涤至中性, 洗涤后的单体用无水 $CaCl_2$ 干燥 2 天后, 减压蒸馏, 短期存放于冰箱中备用;

过硫酸钾($K_2S_2O_8$, KPS), 分析纯试剂, 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 使用前经重结晶处理, 并保存于冰箱中;

氯化钠($NaCl$): 分析纯试剂, 上海试剂四厂昆山分厂, 使用前重结晶处理;

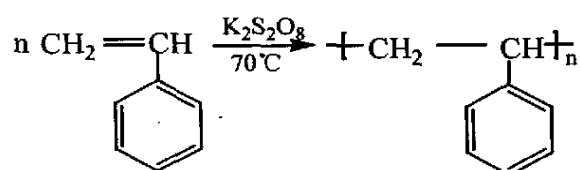
无水氯化钙($CaCl_2$): 分析纯试剂, 中国金山区兴塔美兴化工厂;

氮气(N_2): 纯氮;

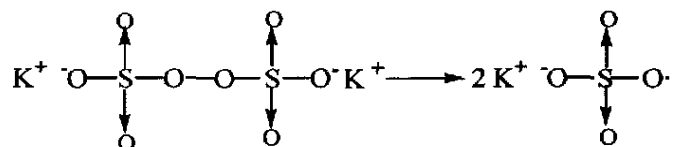
水(H_2O): 实验所用水为经离子交换树脂纯化的去离子水再进行二次蒸馏, 比电导低于 $1 \mu s/cm$ 。

2.4 聚苯乙烯均匀胶体颗粒的制备

在 $70^\circ C$ 下, 采用无皂乳液聚合法制备聚苯乙烯颗粒, 以苯乙烯为反应物, 过硫酸钾为引发剂, 双蒸水为反应介质。反应式如下:



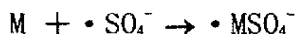
引发剂过硫酸钾 (KPS) [34], 化学式为: $K_2S_2O_8$; 式量为: 270.2952; 熔点为: 100°C ; 密度为: 2.477g/cm^3 。过硫酸钾为水溶性无机过氧类引发剂, 受热时, 分解如下:



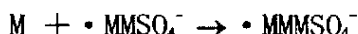
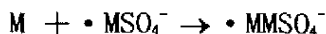
分解产物 $\cdot\text{SO}_4^-$ 既是离子, 又是自由基, 可称为离子自由基或自由基离子。在水中, 这些初级游离基可与水分子反应而形成 $\cdot\text{OH}$, 因此端基可以是羟基。



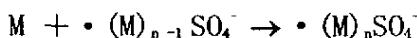
当引发剂游离基遇到溶解于水相中的单体时, 开始引发反应[35]:



其中 M 表示单体。当单体游离基进一步与水相中的单体反应, 便开始了链增长反应:



.....



因苯乙烯单体为疏水性单体, 一般认为, 疏水性单体倾向于遵循齐聚物胶束成核机理。按此机理, 当链增长反应进行到一定程度, 齐聚物游离基 $\cdot(\text{M})_n\text{SO}_4^-$ 开始具有表面活性。具有表面活性的齐聚物游离基达到相应的临界胶束浓度时, 彼此并靠在一起形成齐聚物胶束, 并增溶单体, 形成增溶齐聚物胶束, 起初这些胶束比较稳定, 当单体分子或链增长自由基扩散到胶束中进行反应时, 颗粒体积增大, 表面密度下降, 颗粒变得不稳定, 彼此发生聚集, 直至生成稳定的粒子。

2.4.1 实验部分

1. 实验方法

实验配方如表 2.4-1。聚合反应在圆底三颈瓶中进行。单体和蒸馏水先加入

到反应瓶中，搅拌下通氮气驱氧 15 分钟，然后升温到 70℃，并保持 20 分钟使其达到温度平衡。温度平衡后，加入引发剂水溶液，开始聚合。聚合反应在氮气保护下进行，聚合时间为 24h。反应结束后，冷却至室温，得到聚合物乳液。聚合物乳液用 300nm 微孔滤膜抽滤纯化，纯化过程中反复用双蒸水洗涤，当滤液的电导率不再改变时，认为纯化已完全。

表 2.4-1 实验配方及反应条件

Table2.4-1 Reaction Conditions

实验条件	浓度 (mol/L)
苯乙烯	0.88
过硫酸钾	3.31×10^{-3}
聚合温度	70℃
反应时间	24h

2. 实验现象

单体和分散介质加入后，通氮搅拌，体系立即变为白色乳液。反应开始后，乳液白色逐渐加重，澄明度减小，约 15 分钟后，乳液颜色变为不透明的白色胶乳液。此后随反应进行，乳液颜色不再改变。

3. 实验注意事项

- ①所用仪器必须清洗干净，否则会影响产品的质量；
- ②加引发剂水溶液开始进行反应时，动作须迅速，尽量避免氧气进入反应体系；
- ③由于温度对反应影响很大，因此温度应该反复调节，控制准确。反应过程中，要经常观察温度计读数，确保反应在指定的温度下进行；
- ④实验过程中，由于粒子的生成，会影响搅拌磁子的转动，因此实验中要注意保持磁子正常转动；
- ⑤纯化产品时，一定要反复用双蒸水洗涤，直至滤液的电导率不再改变，方可认为纯化完全。

2.4.2 聚苯乙烯均匀胶体颗粒的表征

纯化后, 产品分两部分保存, 一部分配成乳液, 取少量用于 TEM 观测分析; 另一部分放于干燥器中干燥, 取少量用于 SEM 观测拍照, 另取少量干燥的固体产品用红外灯照射烘干, 与溴化钾干粉混合进行研磨, 压成透明薄片, 用红外光谱仪进行测试。

2.4.3 聚苯乙烯颗粒分散系数 C_v 的计算^[36, 37]:

$$d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i \quad (1)$$

$$\sigma = \left[\sum (d_i - d_n)^2 / \sum n_i \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$C_v = (\sigma / d_n) \times 100 \quad (3)$$

式中 d_i 为单个颗粒直径; d_n 为颗粒的平均直径; n_i 为直径为 d_i 的颗粒的数目; σ 为标准偏差; C_v 为分散系数。 C_v 越小, 粒径越均匀。

2.4.4 结果分析

1. 聚苯乙烯颗粒的表面形貌及分散性

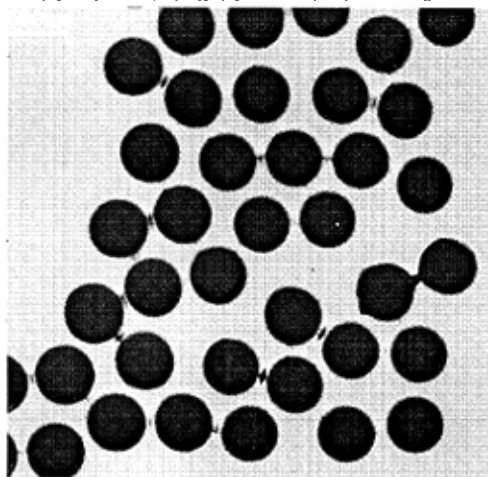


图 2.4-1 PS 微球的 TEM 照片

Fig. 2.4-1 TEM image of PS microspheres

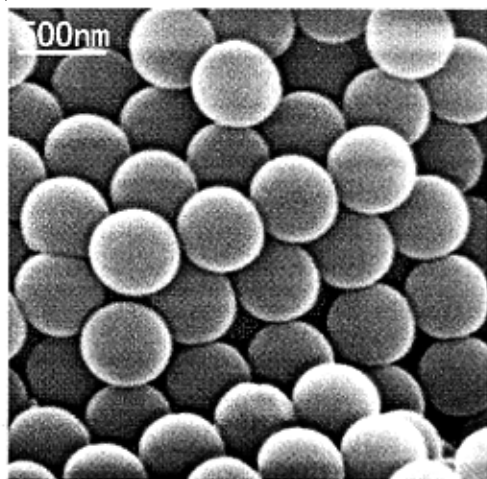


图 2.4-2 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.4-2 SEM image of PS microspheres

图 2.4-1 所示为所制备的聚苯乙烯颗粒的 TEM 照片, 从图 2.4-1 看出所制备的聚苯乙烯颗粒呈球形, 大小均一, 且表面较光滑。图 2.4-2 为聚苯乙烯的

SEM 照片, 从图 2.4-2 可看出所制备的聚苯乙烯微球球形度较好, 大面积范围粒径均一, 表面光滑, 无破损, 无缺陷。测定 400 个粒子的直径, 其粒径分布如图 2.4-3:

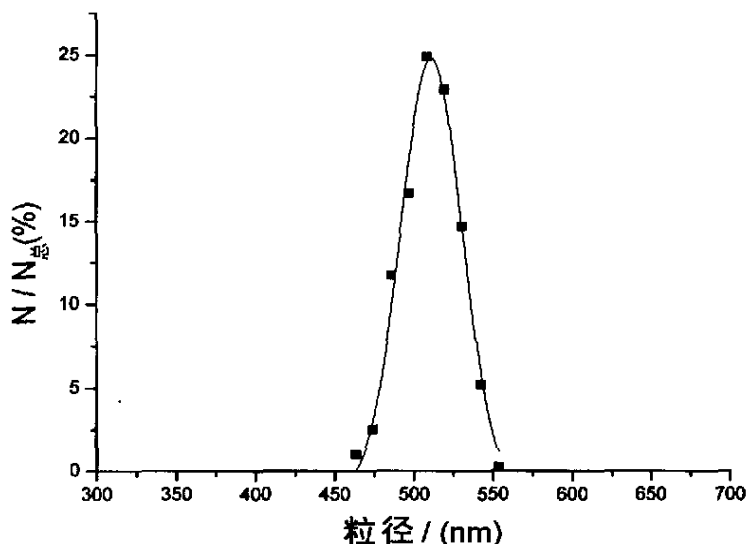


图 2.4-3 PS 微球的粒径分布图

Fig.2.4-3 Size distribution of PS microspheres

由图 2.4-3 可知: 曲线呈正态分布, 所制微球粒径分布很窄。统计结果如下: $d_n = 510.4\text{nm}$, $C_v = 3.37\%$ 。 $C_v < 5\%$, 说明所制备的颗粒具有单分散性, 易形成三维有序的胶体晶体^[39]。实验重复了两次, 第二次的统计结果如下: $d_n = 507.7\text{nm}$, $C_v = 2.11\%$ 。从实验结果可知: 该方法具有很好的重现性。

2. 聚苯乙烯微球的红外光谱

图 2.4-4 (见下) 为聚苯乙烯的红外光谱图, 其中: 3060cm^{-1} 、 3025cm^{-1} 为芳族的 C-H 伸缩振动峰, 2920cm^{-1} 、 2849cm^{-1} 为脂肪族的 C-H 伸缩振动峰, 1448cm^{-1} 为亚甲基弯曲振动峰, 906cm^{-1} 为端亚甲基面外弯曲振动峰, 1597cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 、 1491cm^{-1} 为苯基的 C=C 伸缩振动峰, $770\text{--}730\text{cm}^{-1}$ 、 $710\text{--}690\text{cm}^{-1}$ 为苯环上相邻的五个氢的 C-H 伸缩振动峰, 540cm^{-1} 为乙烯化合物的 C=C 的扭曲振动峰, 有此峰, 说明苯乙烯是聚合的, 所得产品为聚苯乙烯。由图 2.4-4 还看出: 3441.03cm^{-1}

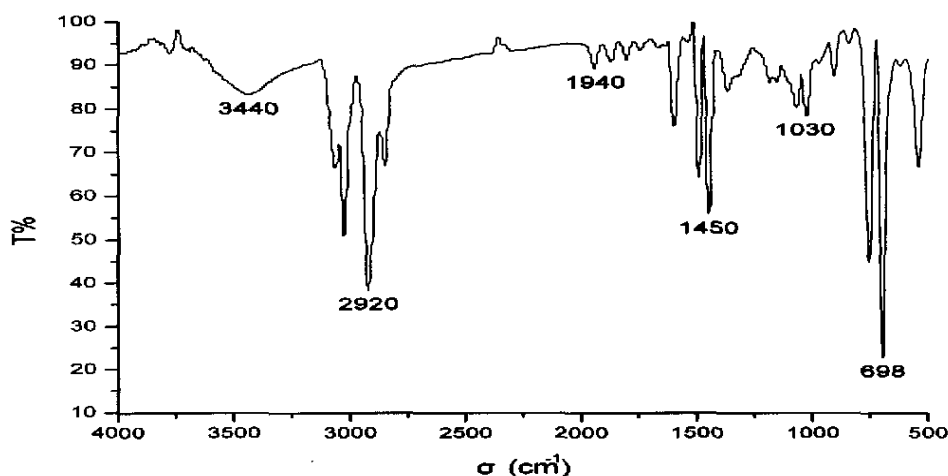


图 2.4-4 聚苯乙烯颗粒的红外光谱图

Fig. 2.4-4 IR spectrum of PS microspheres

为 O-H 键的伸缩振动峰, 说明聚合物表面有羟基存在, 这些羟基来源于 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 H_2O 的副反应所产生的氢氧基或是在聚合和后来的存储期间表面磺酸基的水解^[39-41]; 1736 cm^{-1} 处的小峰为 C=O 的伸缩振动峰, 说明所制备产品中有羧酸, 但含量很少。羧基的存在, 可能是因为当聚合反应无碳酸氢盐作抑制 Kolthoff 反应^[42, 43]的缓冲剂时, 部分 $-\text{SO}_4^-$ 基团会水解为不带电的羟基, 进而羟基又会被氧化为弱酸性的羧基^[4], 还有一种可能是被吸附的 CO_2 或聚合副产品苯甲醛氧化成苯甲酸也会产生羧基^[39]。

2.4.5 结论

从实验结果的分析中, 可看出无皂乳液聚合法所制颗粒球形度好, 表面光滑, 大小均匀, 单分散性好, 且实验具有很好的重现性, 因此, 该方法为制备单分散聚苯乙烯微球的有效方法。

2.5 各种因素对聚苯乙烯胶体颗粒的影响

要通过胶体晶体制备可见光至近红外波段的三维光子晶体, 需使胶体晶体的晶胞尺寸与可见光波长 (400–800nm) 相当, 因此所制备微球的大小和分散度需能控制。因而研究合成过程中各种因素对 PS 微球粒径和分散度的影响具有十

分重要的意义。以下分别从聚合时间、单体用量、引发剂用量、反应温度、离子强度五方面加以讨论。

2.5.1 聚合时间对微球粒径和分散度的影响

2.5.1.1 不同聚合时间聚苯乙烯微球的制备

聚合方法同前述。实验配方为：苯乙烯浓度，0.88mol/L；过硫酸钾浓度， 3.31×10^{-3} mol/L；聚合温度，70℃。保持单体浓度、引发剂浓度、温度不变，分别让反应进行 4h、8h、12h、24h（其产品分别标记为 Latex 1*—4*）。待达反应时间后，停止反应，冷却至室温，同前述方法用微孔滤膜抽滤纯化后保存、表征。

2.5.1.2 实验结果分析

1. 不同聚合时间微球的电镜照片

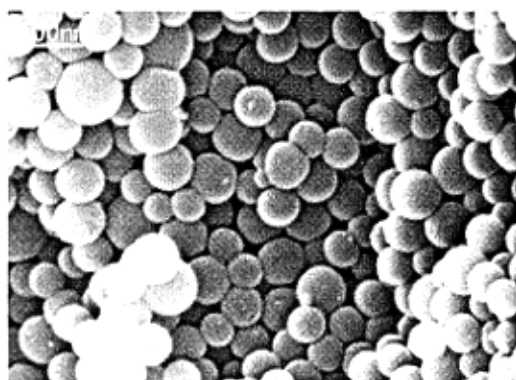


图 2.5-1 1* 样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig.2.5-1 SEM image of Latex 1*

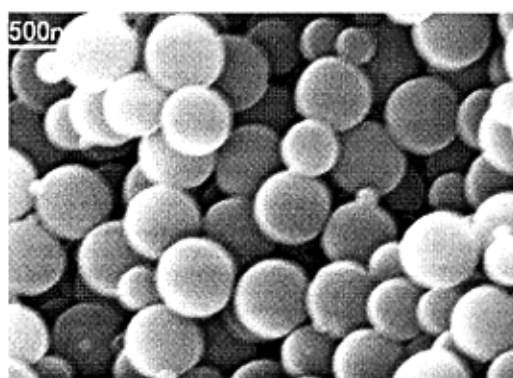


图 2.5-2 2*样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig.2.5-2 SEM image of Latex 2*

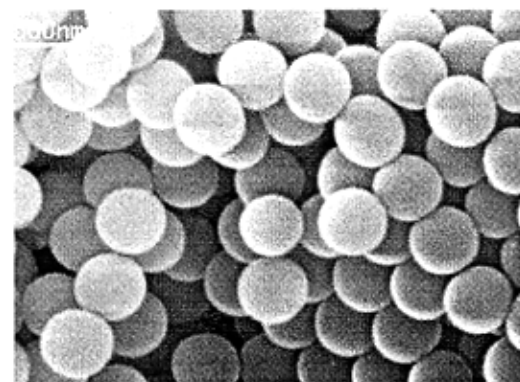


图 2.5-3 3*样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig.2.5-3 SEM image of Latex 3*

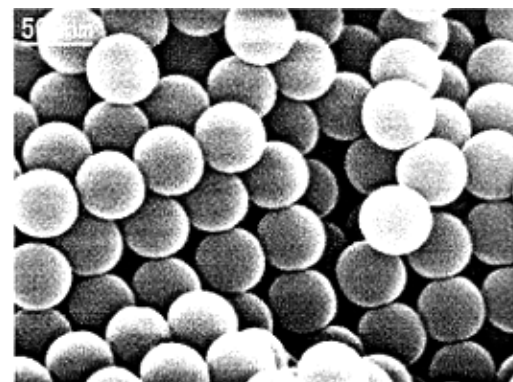


图 2.5-4 4*样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig.2.5-4 SEM image of Latex 4*

图 2.5-1—图 2.5-4 分别为 1[#]—4[#]样品的 SEM 照片。由图 2.5-1 可看出，当聚合时间为 4h 时，所得微球粒径较小，且大小不均，但粒子大小差距不是很大；当聚合时间增长为 8h 时，由图 2.5-2 可知，微球粒径总体增大，但粒子大小很不均匀，大小粒径相差很大；当聚合时间增加到 12h 时，由图 2.5-3 可看出，微球粒径变得很均匀；反应时间为 24h 时，由图 2.4-4 知，微球粒径十分均一。

2 . 不同聚合时间微球的平均粒径和分散系数

表 2.5-1 不同聚合时间 PS 微球的平均粒径和分散系数

Table 2.5-1 Size and Cv of PS Particles with Different Reaction Times

样品名称	反应时间 (h)	平均粒径 d _n /nm	分散系数 C _v (%)
1 [#]	4	319.7	14.40
2 [#]	8	462.0	31.11
3 [#]	12	504.9	3.71
4 [#]	24	507.7	2.11

由表中所列微球的平均粒径和分散系数，更清楚看出上述变化趋势：从分散系数来看，1[#]样品分散系数为 14.40%，说明微球粒径分布不均匀；2[#]样品分散系数为 31.11%，分散系数更大，说明分布更不均匀；3[#]样品分散系数为 3.71%，小于 5%，说明反应达 12h 时，微球已具有单分散性；4[#]样品分散系数为 2.11%，同样小于 5%，说明微球保持着单分散性。从图 2.5-1 和图 2.5-2 可看出，反应时间为 4h 时，大小粒子粒径差别不大，但达 8h 时，粒径总体在增大，但存在更小粒子，导致大小粒径差别显著，从而分散系数增大。从平均粒径来看，1[#]样品平均粒径最小，随反应时间增长，粒径增大，反应 12h 的平均粒径和反应 24h 的平均粒径近似相等，说明反应 12h 时，无皂聚合反应已基本完全。这一点由微球粒径与反应时间关系图 2.5-5 也可看出。

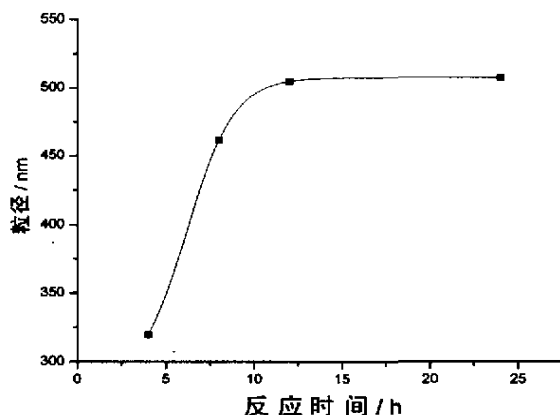


图 2.5-5 PS 微球粒径与聚合时间的关系

Fig. 2.5-5 Effect of polymerization time on microsphere diameter of PS

由图 2.5-5 可知, 苯乙烯微球的粒径由小到大, 上升到最大值, 然后维持最大粒径不变。上述实验结果表明: 反应达 8h 时, 还仍为微球粒径的增长阶段, 当反应为 12h 时, 微球粒径已经增至最大, 之后若继续反应, 微球粒径几乎不变。因此反应 24h 的微球粒径和反应 12h 的微球粒径几乎一样。

2.5.1.3 结论

无皂乳液聚合法制备聚苯乙烯微球, 所见文献反应时间均为 20h 以上。通过研究不同聚合时间的微球粒径大小和分布, 发现当聚合时间为 12h 时, 微球粒径已经增至最大, 此后粒径几乎不再变化, 而 12h 时, 分散系数已小于 5%, 之后, 随时间延长, 仍然保持着单分散性。因此, 在以后的微球制备中, 反应时间控制为 12h 即可。反应时间的缩短, 不仅节约了能源、试剂, 而且不用通宵反应, 给实验带来很多方便。

2.5.2 单体浓度对微球粒径和分散度的影响

2.5.2.1 不同单体浓度聚苯乙烯微球的制备

聚合方法同前述。实验配方为: 过硫酸钾浓度, $3.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; 聚合温度, 70°C ; 反应时间, 12h。保持引发剂浓度、聚合温度、反应时间不变, 分别

改变单体浓度为：0.38、0.50、0.61、0.88、1.05 mol/L，其产品分别标记为 Latex 5[#]—9[#]。达反应时间后，停止反应，冷却至室温，同前述方法一样用微孔滤膜抽滤纯化后保存、表征。

2.5.2.2 实验结果分析

1. 不同单体浓度制备的微球的电镜照片

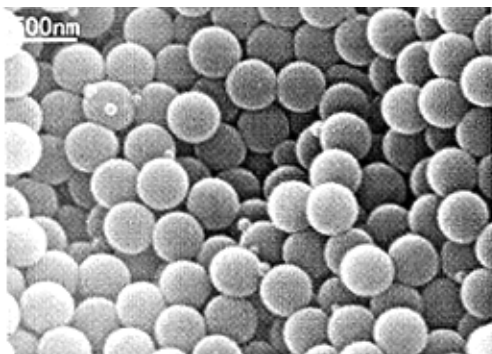


图 2.5-6 5[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-6 SEM image of Latex 5[#]

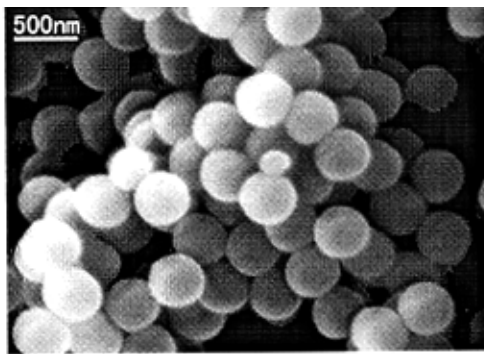


图 2.5-7 6[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-7 SEM image of PS Latex 6[#]

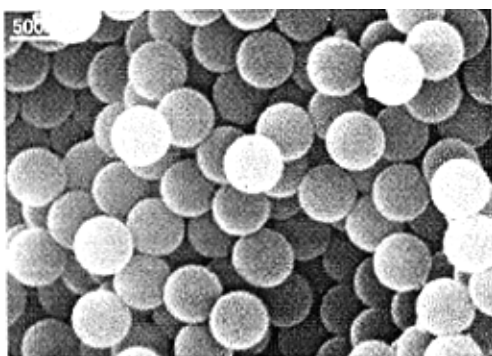


图 2.5-8 7[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-8 SEM image of Latex 7[#]

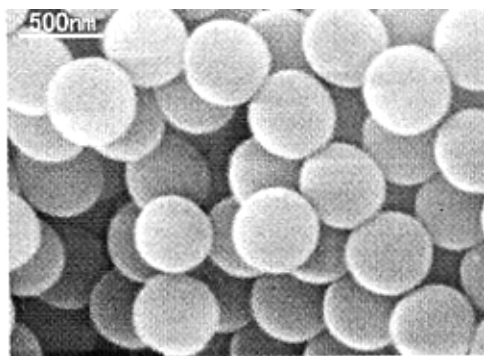


图 2.5-9 8[#]样品 PS 微球的 SEM

Fig. 2.5-9 SEM image of Latex 8[#]

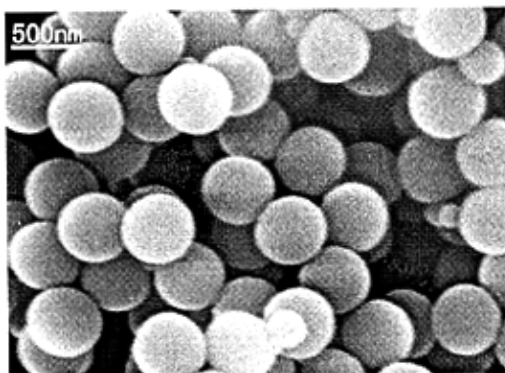


图 2.5-10 9[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-10 SEM image of Latex 9[#]

从 5[#]~9[#]样品的电镜图可看出，当单体浓度从 0.38mol/L 升高到 1.05 mol/L 时，所得微球球形度好，表面光滑，大小均匀。

2. 不同单体浓度制备的微球粒径大小和分散系数

表 2.5-2 不同单体浓度的平均粒径和分散系数

Table 2.5-2 Size and Cv of PS Particles with Different Monomer Concentrations

样品名称	单体浓度 (mol/L)	平均粒径 d_n /nm	分散系数 C_v (%)
5 [#]	0.38	417.6	2.02
6 [#]	0.50	441.8	3.48
7 [#]	0.61	459.2	1.80
8 [#]	0.88	521.7	1.86
9 [#]	1.05	557.6	1.06

从表 2.5-2 可知：保持引发剂浓度、聚合温度、反应时间不变，当单体浓度从 0.38mol/L 升高到 1.05 mol/L 时，所得粒子 $C_v < 5\%$ ，说明所制备微球单分散性很好。为更直观看出微球粒径与单体浓度的关系，以单体浓度为横坐标，微球粒径为纵坐标作图，得图 2.5-11：

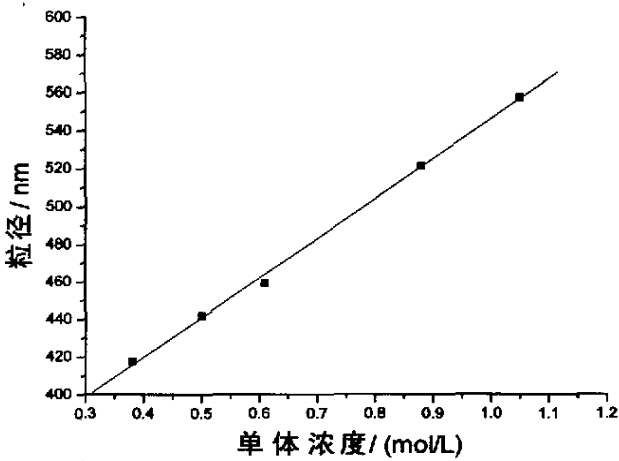


图 2.5-11 PS 微球粒径与单体浓度的关系

Fig. 2.5-11 Effect of Monomer concentration on microsphere diameter of PS

由图可看出：随单体浓度增加，微球粒径增大，并且二者具有较好的线性关系。线性拟合方程为：

$$y = 210.813x + 335.384 \quad (R = 0.9989)$$

式中：x 为单体浓度，单位为 mol/L；y 为 PS 微球粒径，单位为 nm；R 为相关系数。由 R 值可看出，PS 微球粒径和单体浓度具有很好的线性相关性。

在其它因素保持不变的条件下，随单体浓度增加，微球粒径增大，这可解释为随着单体浓度的增加，一方面，反应介质对起始生成的“微球核”的溶解性增加，从而使聚合物颗粒数变少，使粒径增大；另一方面，单体浓度增加，反应速度加快，在相同时间生成较大粒子。也可从另一个角度加以解释：在无乳化剂乳液聚合条件下，乳液体系主要依靠结合在大分子链末端且分布于粒子表面的电解质及引发剂残基-SO₄⁻电荷而稳定，当单体浓度增加时，体系中的聚合物含量增大，当引发剂浓度不变时，使单位质量乳胶粒所能结合的电荷密度下降。为了维持乳液体系的稳定，粒子只有通过增大粒径而降低比表面积，从而增加其表面电荷密度，使体系趋于稳定。

2.5.2.3 结论

保持温度、引发剂浓度、反应时间等条件恒定，当改变单体浓度时，聚苯乙烯微球粒径随着单体浓度的增大而增大，并且具有线性关系。因此通过改变聚合单体的浓度，可得到不同大小的 PS 微球。

2.5.3 聚合温度对微球粒径和分散度的影响

2.5.3.1 不同聚合温度聚苯乙烯微球的制备

聚合方法同前述。实验配方为：苯乙烯浓度，0.88mol/L；过硫酸钾浓度， 3.31×10^{-3} mol/L；反应时间，12h。保持单体浓度、引发剂浓度、反应时间不变，分别控制反应温度为 55℃、60℃、70℃、75℃、80℃，其产品分别标记为 Latex 10*—14*。达反应时间后，停止反应，冷却至室温，同前述方法一样用微孔滤膜抽滤纯化后保存、表征。

2.5.3.2 实验结果分析

1. 不同聚合温度微球的电镜照片

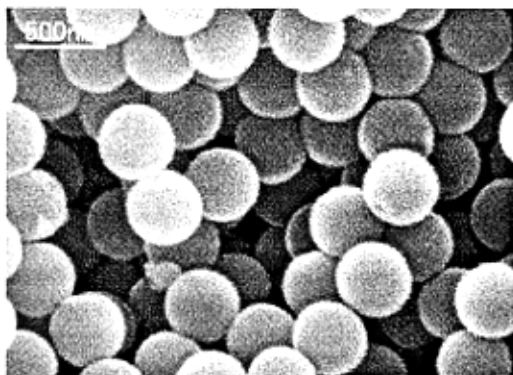


图 2.5-12 10[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-12 SEM image of Latex 10[#]

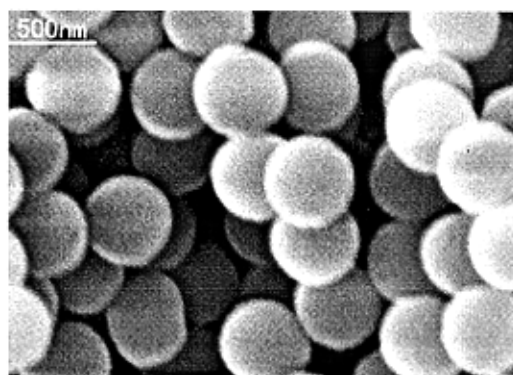


图 2.5-13 11[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-13 SEM image of Latex 11[#]

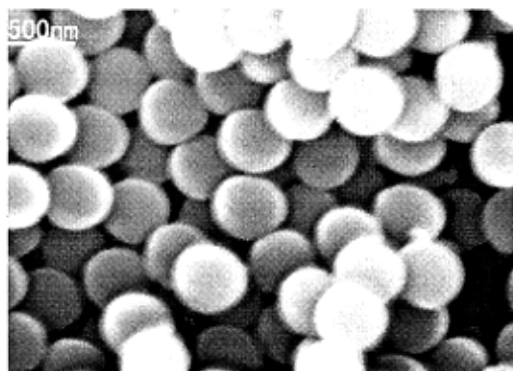


图 2.5-14 12[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-14 SEM image of Latex 12[#]

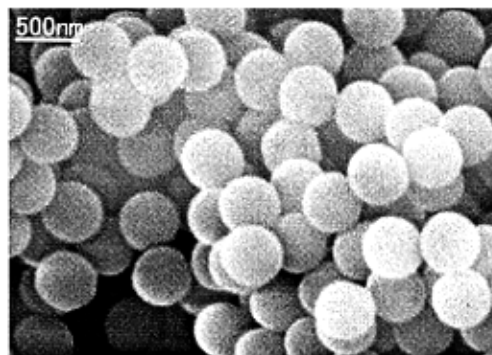


图 2.5-15 13[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-15 SEM image of Latex 13[#]

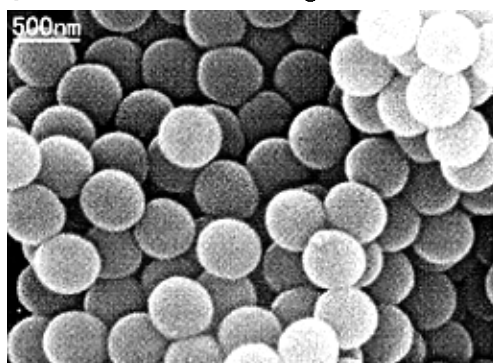


图 2.5-16 14[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-16 SEM image of Latex 14[#]

从 10[#]~14[#]样品的电镜照片可看出, 聚合反应控制温度分别在 55℃、60℃、70℃、75℃、80℃时, 所得颗粒球形完好, 表面光滑, 无破损, 球与球之间没

有粘结，微球粒径大小均匀。因此聚合温度控制在 55℃~80℃之间，均可制备出均匀的 PS 胶球。

2. 不同聚合温度微球的粒径大小和分散系数

表 2.5-3 不同聚合温度的平均粒径和分散系数

Table 2.5-3 Size and Cv of PS Particles with Different Reaction Temperatures

样品名称	聚合温度 (℃)	平均粒径 d_n /nm	分散系数 C_v (%)
10*	55	416.9	3.08
11*	60	505.9	2.85
12*	70	504.9	3.71
13*	75	473.7	2.69
14*	80	480.1	2.72

从表 2.5-3 可知：当聚合反应温度分别为 55℃、60℃、70℃、75℃、80℃ 时，所得微球粒径的分散系数 $C_v < 5\%$ ，说明所制备微球单分散性很好。为更直观看微球粒径与聚合温度的关系，以聚合温度为横坐标，微球粒径为纵坐标作图，得图 2.5-17：

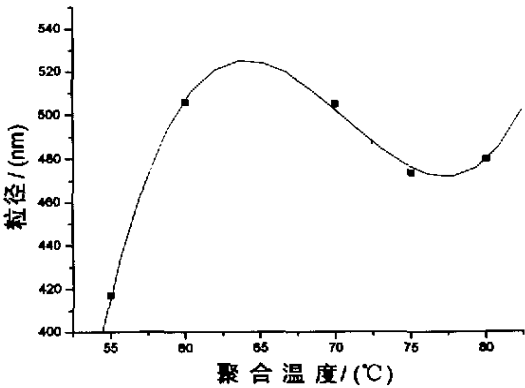


图 2.5-17 微球粒径与聚合温度的关系

Fig. 2.5-17 Effect of polymerization temperature on microsphere diameter of PS
从微球粒径与反应温度关系图 2.5-17 可看出，随聚合温度升高，从 55℃~

64℃之间,微球粒径急剧增大,64℃以后,微球粒径随温度升高而减小,约78℃以后,粒径又稍有增大趋势。这是由于在苯乙烯的无皂乳液聚合过程中,温度是通过引发剂分解来影响微球粒径大小的。随着温度的升高,引发剂的分解速率迅速增加,在很短的时间内生成大量的自由基,吸附单体形成活性种粒,并且成核过程迅速结束,转而进入增长阶段,至此乳胶粒个数基本保持不变^[44],因此,胶粒个数随着温度升高而增多。由于单体量一定,因而得到的胶粒粒径较小。这就是64℃之后曲线的下降部分。聚合温度在78℃以后,由于反应后期,随着粒子增大至恒定,高温下粒子碰撞机会多,粒子之间互相碰撞而凝聚,因而导致粒径稍有增大。而在64℃之前,微球粒径随温度升高而增大,这和一般看法不一致。这可能是由于温度太低,聚合反应速率太慢,在一定时间内,反应不完全,因而导致粒径较小,而随着温度的升高,聚合速率增加,反应完全程度提高,因而随温度升高,微球粒径增大。这一解释是基于这样的事实:当聚合温度低,反应结束处理乳液时,仍能闻到很浓的苯乙烯味,这说明单体未能完全反应。

2.5.3.3 结论

在温度范围55℃~80℃之间,采用无皂乳液聚合法,可制备出粒径均一、球形完好、表面光滑的单分散聚苯乙烯微球。在保持单体浓度、引发剂浓度、聚合时间不变的条件下,随温度升高,微球粒径开始时呈上升趋势,即随温度升高,微球粒径增大。达到64℃之后,微球粒径随温度升高而减小。约78℃之后,微球粒径随温度升高略有增大,但变化不大。

2.5.4 引发剂用量对微球粒径和分散度的影响

2.5.4.1 不同引发剂浓度聚苯乙烯微球的制备

聚合方法同前述。实验配方为:单体浓度,0.88mol/L;聚合温度,70℃;反应时间,12h。保持单体浓度、聚合温度、反应时间不变,分别改变引发剂浓度为: 1.66×10^{-3} 、 3.50×10^{-3} 、 4.97×10^{-3} 、 6.62×10^{-3} 、 8.28×10^{-3} 、 9.93×10^{-3} mol/L,其产品分别标记为Latex 15*—20*。达反应时间后,停止反应,冷却至室

温，同前述方法一样用微孔滤膜抽滤纯化后保存、表征。

2.5.4.2 实验结果分析

1. 不同引发剂浓度制备的微球的电镜照片

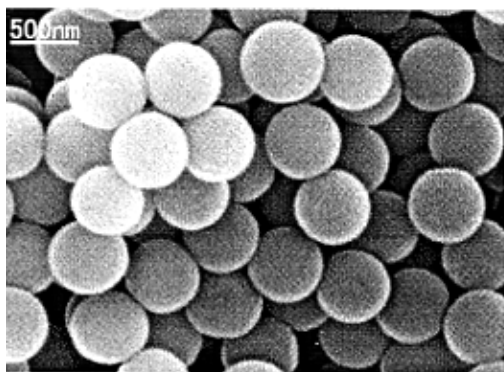


图 2.5-18 15[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig.2.5-18 SEM image of Latex 15[#]

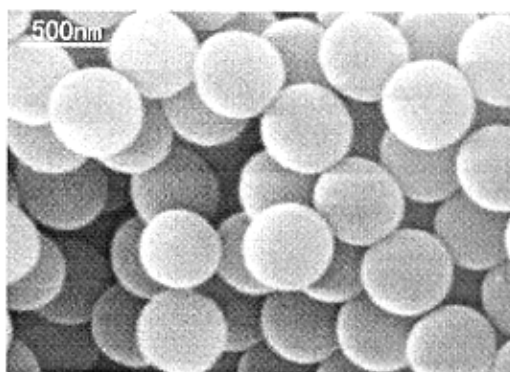


图 2.5-19 16[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig.2.5-19 SEM image of Latex 16[#]

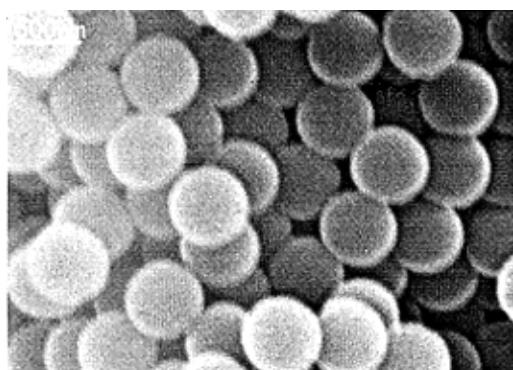


图 2.5-20 17[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig.2.5-20 SEM image of Latex 17[#]

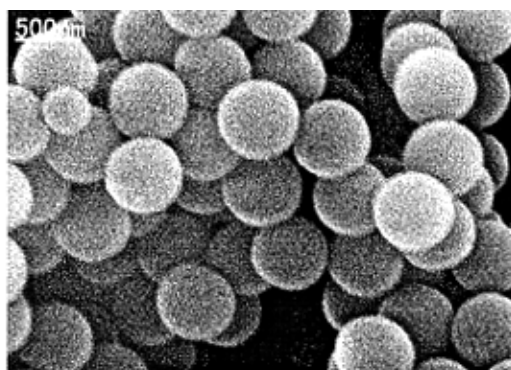


图 2.5-21 18[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig.2.5-21 SEM image of Latex 18[#]

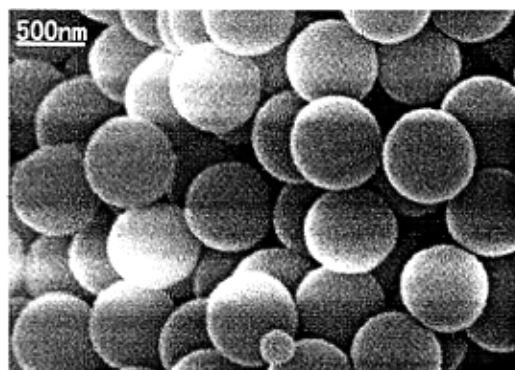


图 2.5-22 19[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig.2.5-22 SEM image of Latex 19[#]

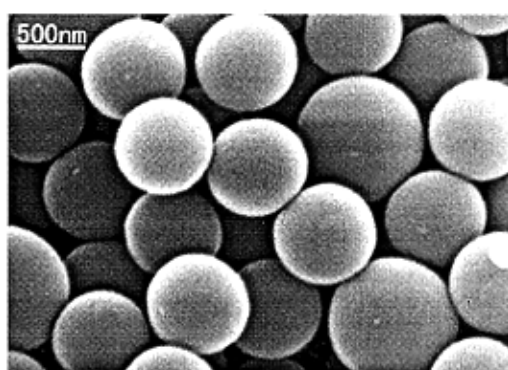


图 2.5-23 20[#]样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-23 SEM image of Latex 20[#]

从 15[#]~20[#]样品的电镜图可看出,当引发剂浓度从 $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 升高到 $9.93 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,所得微球球形度好,表面光滑。引发剂浓度从 $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 升高到 $8.28 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,所得微球都很均匀,但当引发剂浓度增大为 $9.93 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,从图 2.5-23 可看出粒子大小不均。

2. 不同引发剂浓度制备的微球的粒径大小和分散系数

表 2.5-4 不同引发剂浓度的粒径和分散系数

Table 2.5-4 Size and Cv of PS Particles with Different Initiator Concentrations

样品名称	引发剂浓度 (mol/L)	平均粒径 d_n/nm	分散系数 $C_v(\%)$
15 [#]	1.66×10^{-3}	580.5	1.68
16 [#]	3.50×10^{-3}	521.7	1.86
17 [#]	4.97×10^{-3}	581.3	1.23
18 [#]	6.62×10^{-3}	611.1	2.41
19 [#]	8.28×10^{-3}	697.5	1.99
20 [#]	9.93×10^{-3}	814.0	12.09

从表 2.5-4 可知:从分散系数来看,当引发剂浓度从 $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 升高到 $8.28 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,所得粒子 $C_v < 5\%$,说明所制备颗粒单分散性很好。但当引发剂浓度增大到 $9.93 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, C_v 为 12.09%,大于 5%,说明此时所得微球很不均匀,已不再具有单分散性。从平均粒径来看,当引发剂浓度从 $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 升高到 $3.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,微球粒径呈减小趋势,当引发剂浓度从 $3.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 升高到 $9.93 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,微球粒径呈增大趋势。微球粒径和引发剂浓度的关系如图 2.5-24 (见下页) 所示。

一般认为,保持温度,单体浓度,聚合时间等实验条件不变,随着引发剂浓度的增大,微球粒径逐渐减小。然而从图 2.5-24 可知:开始时,微球粒径的确随引发剂浓度增大而减小,这 and 传统看法一致,而当引发剂浓度升高到约 $4.10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以后,微球粒径随引发剂浓度的增加而快速增大。导致这一结果的

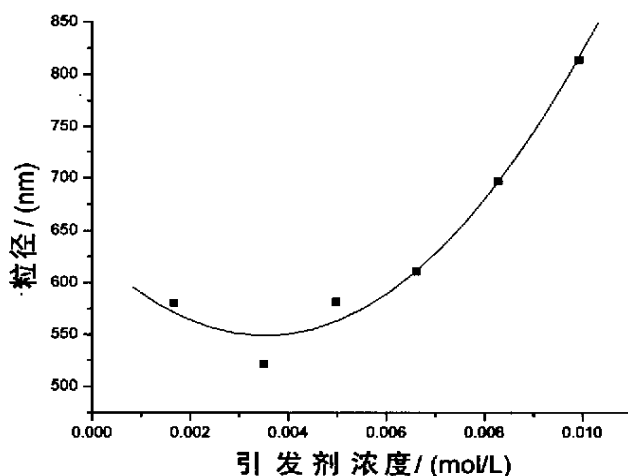


图 2.5-24 PS 微球粒径与引发剂浓度的关系

Fig. 2.5-24 Effect of Initiator Concentration on microsphere diameter of PS

原因是：无皂乳液聚合体系中，引发剂起着双重作用：一方面，随着引发剂浓度增大，自由基生成速率相应增大，聚合反应速率加快，成核与核聚结速率也加快，由于无皂乳液聚合体系中，粒子的稳定性是依靠引发剂过硫酸钾分解产生的硫酸根离子分布于微球表面而产生的乳胶粒子之间的静电斥力，因此当引发剂浓度增大时，形成的乳化剂量也随之增多，粒子周围的乳化剂浓度增大，对粒子的稳定作用增大，从而对粒子的凝聚产生阻碍作用，因此，总结果是引发剂浓度的增大可使粒子数增加，而单体量一定，这样每个成核粒子得到的单体量会减少，最终导致微球粒径减小；另一方面，引发剂浓度的增大也同时增大了离子强度，而随着离子强度增大，乳胶粒双电层变薄，静电排斥力逐渐下降，体系变得越来越不稳定，使得初始离子失去稳定性而彼此凝结，胶乳粒径变大，形成粒径较大的聚合物微球。因此在无皂乳液聚合体系中，引发剂对微球粒径起着矛盾的双重作用。当引发剂浓度低时，前者居主导作用，因此，微球粒径随引发剂浓度的增大而减小，而当引发剂浓度增大时，第二种作用逐渐占优势，最终导致微球粒径增大，粒径分布加宽。因而存在上述的变化曲线。

2.5.4.3 结论

保持聚合温度、单体浓度、聚合时间不变,当改变引发剂浓度时,能显著改变聚苯乙烯微球的粒径大小。因此改变引发剂的浓度是改变微球粒径的一种有效途径。但引发剂浓度过大时,会导致分散系数变大,微球粒径分布加宽。

2.5.5 离子强度对微球粒径和分散度的影响

2.5.5.1 不同离子强度聚苯乙烯微球的制备

聚合方法为:氯化钠和双蒸水先加入到反应瓶中,通氮搅拌 2 分钟,加入苯乙烯单体,搅拌下通氮气驱氧 15 分钟,然后升温到 70℃,并保持 20 分钟使温度达到平衡。然后加入引发剂水溶液,开始聚合。聚合反应在氮气保护下进行,聚合时间为 12h。反应结束后,冷却至室温,得到聚合物乳液。聚合物乳液用 300nm 微孔滤膜抽滤纯化,纯化过程中反复用双蒸水洗涤,当滤液的电导率不再改变时,认为纯化已完全。同前述方法一样保存、表征。

实验配方为: 单体浓度, 0.88mol/L; 引发剂浓度, 3.31×10^{-3} mol/L; 聚合温度, 70℃; 反应时间, 12h。保持单体浓度、引发剂浓度、聚合温度、反应时间不变,分别加入 NaCl, 改变聚合体系的离子强度为: 9.93×10^{-3} 、 1.338×10^{-2} 、 1.683×10^{-2} 、 2.033×10^{-2} 、 2.373×10^{-2} mol/L, 其产品分别标记为 Latex 21*—25*。

2.5.5.2 实验结果分析

1. 不同离子强度制备的微球的电镜照片

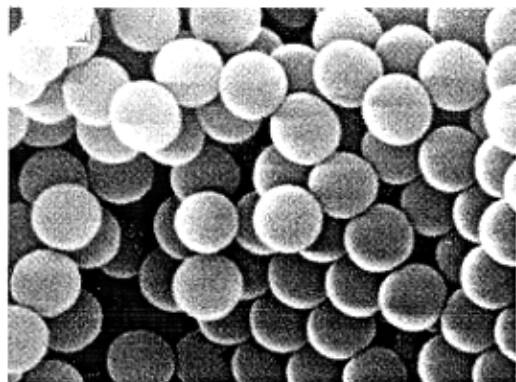


图 2.5-25 21*样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-25 SEM image of Latex 21*

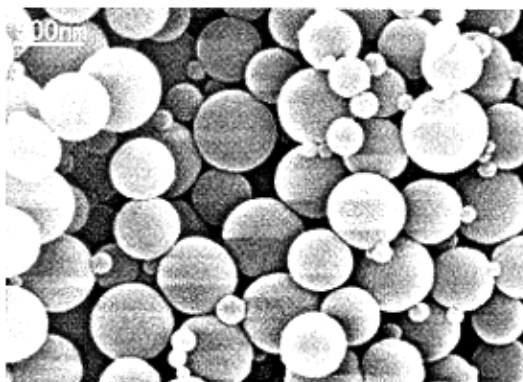
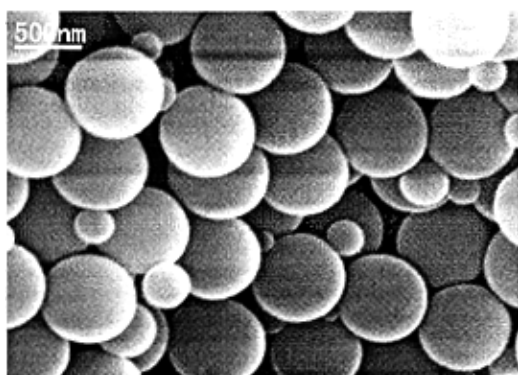
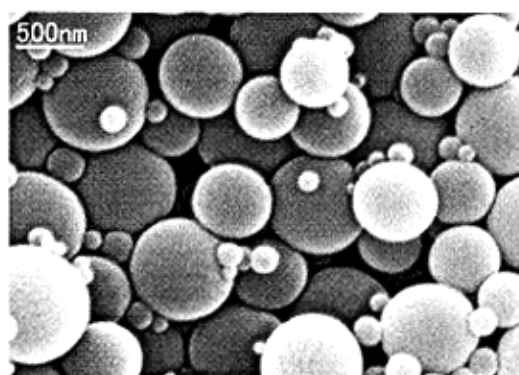
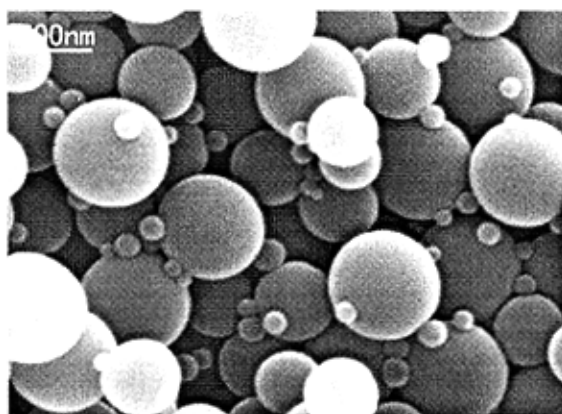


图 2.5-26 22*样品 PS 微球的 SEM 照片

Fig. 2.5-26 SEM image of Latex 22*

图 2.5-27 23[#]样品 PS 微球的 SEM 照片Fig. 2.5-27 SEM image of Latex 23[#]图 2.5-28 24[#]样品 PS 微球的 SEM 照片Fig. 2.5-28 SEM image of Latex 24[#]图 2.5-29 25[#]样品 PS 微球的 SEM 照片Fig. 2.5-29 SEM image of Latex 25[#]

从 21[#]~25[#]样品的电镜图可看出, 当离子强度从 $9.93 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 升高到 $2.373 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 所得微球球形度好, 表面光滑。但随着离子强度的增大, 粒子的均匀性有所下降。从图 2.5-26~2.5-29 可看出, 产品中有很多很小的小球珠, 这些小球珠可能是纯化时未洗净的缘故。小球珠的存在, 和传统的聚苯乙烯无皂乳液聚合的理论相悖。一般认为, 聚苯乙烯的无皂乳液聚合, 遵循齐聚物胶束成核机理。颗粒成核时间短, 转化率在 10% 左右就已不再成核。成核过程结束后, 是粒子的增长, 单体分子或链增长自由基扩散到胶束中进行反应, 使颗粒体积增大, 表面密度下降, 颗粒变得不稳定, 彼此发生聚集, 直至生成稳定的粒子。按这样的机理, 粒子粒径应该越来越大, 而分散系数应该越来越小, 直至最后粒径均一, 形成单分散微球。但本论文研究的聚合反应中, 除了

以上电镜照片看到很小的小球珠外，每次反应结束处理乳液时，乳液上面发现会悬浮着粒径约为 1mm 左右的小球。大小球珠的存在，说明聚苯乙烯的无皂乳液聚合中，成核机理不是一次成核，而属多步成核机理，所以可用母体粒子凝聚成核机理作出解释：先均相成核，形成不稳定的初始粒子，然后凝聚成稳定乳胶粒，其粒径分布经历了先变宽后变窄的过程，这是聚合过程中成核—凝聚—增长共同作用，相互竞争的结果。

2、不同离子强度制备的微球的粒径大小和分散系数

对 21[#]~25[#]样品的粒径大小和分散系数进行统计，统计时很小的球珠未统计进去。结果如表 2.5-5：

表 2.5-5 不同离子强度的微球粒径和分散系数

Table 2.5-5 Size and Cv of PS Particles with Different Ionic Strengthes

样品名称	离子强度 (mol/L)	平均粒径 d _n /nm	分散系数 C _v (%)
21 [#]	9.930×10^{-3}	504.9	3.71
22 [#]	1.338×10^{-2}	532.8	14.46
23 [#]	1.683×10^{-2}	686.2	4.07
24 [#]	2.033×10^{-2}	698.0	17.70
25 [#]	2.373×10^{-2}	682.4	16.48

从表 2.5-5 可知：从分散系数来看，在未加 NaCl 前即 (Latex 21[#])，无皂聚合反应得到的微球具有很好的单分散性 $C_v=3.71\% < 5\%$ ，当聚合体系中加入 NaCl 调节离子强度时，随离子强度增加，微球分散度增加，继续增加离子强度，达 1.683×10^{-2} ，则所得微球又变得均匀， $C_v=4.07\% < 5\%$ ，具有单分散性。再继续增大离子强度时，则微球又变得不均匀，分散系数高达 15% 以上。从微球平均粒径来看，当离子强度从 $9.930 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 升高到 $1.683 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时，微球粒径呈增大趋势，当离子强度大于 $1.683 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ，随离子强度的增大，微球粒径几乎不再变化。其关系如图 2.5-30：

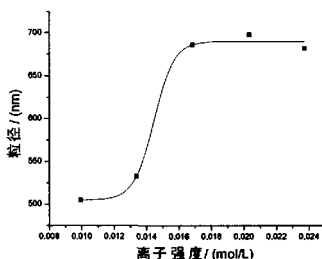


图 2.5-30 PS 微球粒径与离子强度的关系

Fig. 2.5-30 Effect of ionic strength on microsphere diameter of PS

离子强度 I 的值根据公认的经典公式 $I = (1/2) \sum C_i Z_i^2$ 计算所得, 式中 C_i 代表第 i 种离子的浓度 (mol/L), Z_i 代表第 i 种离子所带单位电荷的个数。对无皂聚合体系来说, 由于所用的引发剂为离子型引发剂 ($K_2S_2O_8$), 引发剂分裂碎片吸附在高聚物周围, 由于静电排斥作用保持体系的稳定。当加入氯化钠电解质时, 随着离子强度增大, 乳胶粒双电层变薄, 静电排斥力逐渐下降, 体系变得越来越不稳定, 使得初始离子失去稳定性而彼此凝结, 因而胶乳粒子粒径变大, 形成粒径较大的聚合物微球。由于离子强度增大导致体系失稳, 胶乳粒子因此也分布不均, 从而分散系数增大。当离子强度增大到一定程度, 其对粒径影响较小, 而对分散系数影响较大。

2.5.5.3 结论

保持单体浓度、引发剂浓度、聚合时间、聚合温度不变, 当离子强度增大时, 微球粒径增大, 当离子强度增大到一定值后, 对微球粒径的改变不明显。但离子强度若太大, 会使微球粒径分布变宽。因此通过调节离子强度制备单分散 PS 微球时, 需仔细控制离子强度的大小, 防止出现粒径分布宽化现象。

2.5.6 实验小结

1. 无皂乳液聚合法是制备均分散聚苯乙烯微球的有效方法, 所制备出的聚苯乙烯

烯颗粒球形度好, 表面光滑, 而且单分散性很好。

2. 无皂乳液聚合中, 一般聚合时间为 20h 以上, 实验发现, 聚合时间 12h 时, 已能得到单分散性很好的聚苯乙烯微球。
3. 在聚合温度为 55~80℃ 之间, 无皂乳液聚合法可制备出单分散性很好的聚苯乙烯微球, 聚合温度低于 64℃ 时, 微球粒径随聚合温度升高增大, 聚合温度高于 64℃ 时, 微球粒径随聚合温度升高而减小。
4. 在其它条件不变时, 随单体浓度的增加, 微球粒径线性增加。因此, 改变单体用量可得到不同大小的聚苯乙烯微球。
5. 改变引发剂的浓度是改变微球粒径的一种有效途径。在其它条件不变时, 随引发剂浓度增加, 微球粒径先减小, 后增大。而且改变幅度很大。但引发剂浓度过大时, 会导致分散系数变大, 微球粒径分布加宽。
6. 在其它条件不变时, 随离子强度的增大, 微球粒径增大, 但分散系数也随之增大, 因此要仔细控制离子强度在一定值时才能得单分散聚苯乙烯微球。

参 考 文 献

- [1] 王娟, 梁彤祥, 李辰砂. [J]. 材料工程, 2004, 11:61-64
- [2] Antonietti M, Lohman S, Bremser W. [J]. Progr in Colloid and Polym Sci, 1989, (1):62-65.
- [3] Kunio Furusawa. [J]. Bull.Chem. Soc. Jpn, 1982, 55:48-51.
- [4] Vanderhoff, J. W., [J]. Pure Appl. Chem, 1980, 52:1263-1273.
- [5] Kaye G W C., Laby T H. 物理和化学常数表 [M]. 第 16 版, p245
- [6] 肖超渤, 胡运华. 高分子化学[M]. 武汉大学出版社:1998, 195-201
- [7] 范星河, 谢晓峰. [J]. 高分子学报, 2001, (3):395-398
- [8] Ugelstsd j., Mfutakamba H. R.. [J]. Polym. Sci. Part A, 1985, 23:225
- [9] 江兵兵, 张洪涛. [J]. 胶体与聚合物, 2000, 18(4):31-34
- [10] 戴长虹, 杨静漪, 蔺玉胜. [J]. 青岛化工学院学报, 1999, 20(1):25-43
- [11] 唐业仓, 傅中, 罗时忠等. [J]. 应用化学, 2002, 19(102): 981-984
- [12] 王维, 郭鹤桐, 高建平. [J]. 材料研究学报, 1998, 12(6):628-631
- [13] 张凯, 雷毅, 王宇光等. [J]. 功能高分子学报, 2002, 15(2):189-193

- [14] Luther M, Henck C (I. G. Farkenindastric A. G.) US. 1864078. 1932 (Chem. Abstr. 1932, 26, 4505)
- [15] 彭洪修, 朱以华, 古宏晨等. [J]. 华东理工大学学报, 2002, 28(3):260-262
- [16] 郭天琰, 宋谋道, 郝广杰等. [J]. 石油化工, 2001, 30(1):69-71
- [17] 曾德芳, 汪勇. [J]. 涂料技术与文摘, 2004, 25(1):10-11
- [18] Gee G., Davies C B, Melville H W. [J]. Trans Faraday Soc, 1939, 35(1):298
- [19] Matsumoto T, Ochi A. [J]. Kobunshi Kagaku, 1965, 22:481
- [20] 胡忠良, 马承银, 黄可龙等. [J]. 安徽化工, 2001, (4):46-48
- [21] 朱世雄, 杜金环, 金熹高等. [J]. 高分子学报, 1998, (2):118-123
- [22] 何丽莉, 白石江. [J]. 辽宁师专学报, 1999, 1(2):98-100
- [23] 王玉霞, 张芳, 王艳君等. [J]. 化学工业与工程, 2003, 20(1):15-19
- [24] 程时远, 李建宗, 纪庆绪. [J] 高分子通报, 1991, (3):129-137
- [25] 纪庆绪, 程时远, 李建宗. [J]. 高分子材料科学与工程, 1994, (2):9-15
- [26] 曾德芳, 汪勇. [J]. 涂料技术与文摘, 2004, 25(1):10-12
- [27] Robert M F. [J]. Br Polym J, 1973, 5(5):467-483
- [28] Goodwall A R, Wilkinson M C, Hearn J. [J]. J Polym Sci Chem Ed. 1977, 15(9):2193-2218
- [29] 马彩霞, 刘方方, 刘少琴. [J]. 河北化工, 2004, (3):10-13
- [30] 郭林晖, 马承银, 陈红梅. [J], 化学世界, 2003, (1):49-52
- [31] 张茂根, 翁志学, 黄志明. [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(9):1518-1521
- [32] Munro D., Goodall A, R. Wilkinson M. C. et al. [J]. Colloid Interface Sci., 1979, 68:1-13
- [33] 郭林晖, 马承银, 陈红梅. [J], 化学世界, 2003, (1):49-52
- [34] Aslamazova T R. [J]. Progress in Organic Coating, 1995, 25:109167
- [35] 孙亦周, 王颖, 姚雄健. [J]. 航天工艺, 2001, (2):24-27
- [36] Shunchao Gu, Takeshi Mogi, Mikio Konno. [J]. Colloid Interface Science, 1998, 207:113-118.
- [37] 吴其晔, 高卫平, 贾云. [J]. 塑料工业, 2000, 28(3):21-23
- [38] Peng Jiang, Jane F. Bertone, Vicki L. Colvin. [J]. Science, 2001, 291:453-7
- [39] Goodall A. R., Hearn. J.. [J]. Polym. Sci. Polyme. Chem. ED, 1979, 17:1019-1037

- [40] Goodwin J W., Hearn J H., Ho C C., et al. [J]. Br. Polym, 1973, 5:347
- [41] Stone-Masui J., Watillon A. [J]. Colloid Interface Sci. 1975, 52:479
- [42] Kolthoff I. M., Miller I. K.. [J]. Am. Chem. Soc, 1955, 73:3055-3059
- [43] Hearn J., Wilkinson M C., Goodall A R.. [J]. Adv. Colloid Interface Sci. 1981, 14:173
- [44] 彭洪修, 黄晓松, 朱以华等. [J]. 上海化工, 2002, 3(4):20-22

第三章 聚苯乙烯均匀胶体颗粒的界面电性质

利用胶体晶体制备可见光至红外波段三维光子晶体的方法是一种简便有效的方法。在此法中,用于组装胶体晶体的微球,不仅要求其粒径具有单分散性,而且还要求其具有较高的稳定性。胶体颗粒因其具有很大的比表面而具有很高的表面能,使其具有自动聚集以降低体系表面能的趋势,因此胶体属热力学不稳定体系。但实际上很多胶体能稳定很长时间而不聚沉,是因为胶体同时具有动力稳定作用、溶剂化稳定作用和电学稳定作用。在这几种稳定因素中,电学稳定作用是主要的稳定因素,其大小可通过 ζ 电势直观表示。高稳定性的胶体微球,需其表面具有很高的电荷,因此对所制备胶体微球进行界面电性质研究,对胶体晶体的组装具有重要意义。

3.1 ζ 电势概述

胶体颗粒由于离解、吸附、摩擦、晶格取代等原因而带上电荷后,介质中的离子在界面区形成扩散双电层。如图 3.1-1 为 Stern 扩散双电层模型:

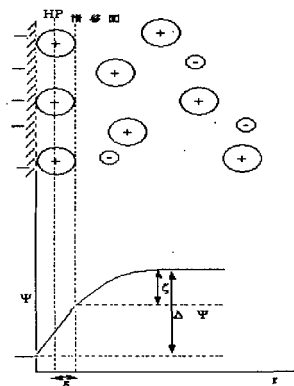


图 3.1-1 Stern 双电层与动电势

Fig. 3.1-1

Stern double layer and electrokinetics
potential

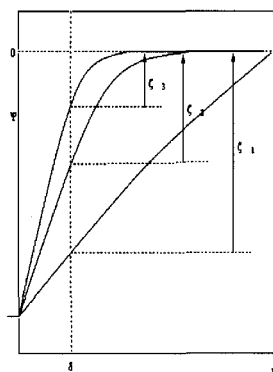


图 3.1-2 ζ 电位随双电层压缩而变化

Fig. 3.1-2

Change in ζ -potential when
double layer compacted

假设颗粒表面带有负电荷,一部分水化的正离子紧密吸附在表面上,其位置称为亥姆霍兹平面 HP,其余的形成扩散层。图下部画出相应电势随距离的变化。当颗粒在运动,与分散介质产生相对滑移时,紧密吸附的水化离子将与颗粒一起移动,滑移面应在 HP 外很近之处,与表面的距离为 δ 。滑移面与分散介质体相间的电势差称为动电势,用符号 ζ (Zeta) 表示,因而又称为 ζ 电势。表面带负电荷时, $\zeta < 0$; 带正电荷时, $\zeta > 0$ 。动电势是胶体系统的一种特性^[1]。但 ζ 电势不是恒定的,它的数值决定于滑移面位置,而滑移面的位置与测定条件、方法有关。如果固相所固定的液层较厚,或扩散层的厚度较小,则 ζ 电势就较低,如果固相所固定的液层较薄,或扩散层厚度较大,则 ζ 电势就较高。因此 ζ 电势不仅取决于胶体粒子的性质^[2],而且与实验条件有关。当改变外界条件,如 pH、某些离子的浓度等,使得 ζ 电势趋向于零,此时的外界决定电势条件的值称为等电点 (Isoelectric Point)。如果由 pH 值决定即以 pH 值表示,若以某种离子浓度决定即以 pM 值表示。处于等电状态时,胶体体系最不稳定。

动电势并非颗粒表面与介质体相间的电势差 $\Delta \psi$, 后者仅决定于颗粒表面的电荷量,与电极电势相关。动电势由滑移面算起,是运动着的颗粒的特性。正是由于动电势,使两个运动着的颗粒互相排斥,胶体系统因而得以稳定。动电势不仅决定于颗粒表面的电荷量,还依赖于扩散双电层中电势的分布。由图 3.1-2 可见,如通过增加电解质的浓度,或提高离子的价数或电荷数,双电层厚度减小,双电层将被压缩, ζ 电势绝对值相应降低。图中 $\Delta \psi$ 并未变化,但随扩散双电层压缩, $|\zeta_3| < |\zeta_2| < |\zeta_1|$ 。当 ζ 趋近于 0,即使颗粒表面电荷和 $\Delta \psi$ 不变,作为一个运动着的颗粒,对外表现犹如中性粒子,失去了静电保护作用,将引起颗粒的絮凝或聚结。因此, ζ 电势值的大小是胶粒带电程度的标志,可作为衡量溶胶稳定程度的尺度。 ζ 电势值越大,表明滑移界面处的电势与溶液内部的电势差越大,即胶粒带电量越大;反之, ζ 电势值越小,表明胶粒带电量越少。由于同种胶粒带相同电荷,因而胶粒带电量越大,静电排斥力越大,胶粒越不容易因相互碰撞而发生聚沉,溶胶越稳定。反之, ζ 电位值越小,溶胶越不稳定。

3.2 实验仪器和试剂

1. 实验仪器

AB 104-N 型电子天平 (Mettler Toledo Group);

85-2 型恒温磁力搅拌器 (上海司乐仪器厂);

pHS-3 型数字酸度计 (杭州亚美电子仪器厂);

KQ218 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司);

JS94g+微型电泳仪 (上海中晨数字技术设备有限公司)

2. 实验试剂

聚苯乙烯: 样品 1[#]、2[#]、3[#] (无皂乳液聚合法自制, 其粒径大小和分散系数见表 3.2-1);

氯化钠 (NaCl): 分析纯试剂, 上海试剂四厂昆山分厂, 使用前经重结晶处理;

氯化钾 (KCl): 分析纯试剂, 上海科昌精细化学品公司;

盐酸 (HCl): 分析纯试剂, 中国金山化工厂;

氢氧化钠 (NaOH): 分析纯试剂, 中国医药集团上海化学试剂公司;

水 (H₂O): 实验所用水为经离子交换树脂纯化的去离子水再进行二次蒸馏, 比电导低于 1 μ S/cm。

表 3.2-1 电性质研究样品特征

Table 3.2-1

Characteristics of the PS Microspheres Used

样品名称	平均粒径 d_n/nm	分散系数 C_v (%)
1 [#]	503.6	2.44
2 [#]	557.6	3.02
3 [#]	611.1	2.41

3.3 聚苯乙烯均匀胶体颗粒的界面电性质

3.3.1 实验部分

1. 2^{*}样品 ζ 电势重现性

取 2^{*}样品, 稀释 250 倍 (浓度为 0.02mg/ml), 连续观察五天, 测其 ζ 电势。

2. 2^{*}不同浓度胶乳的 ζ 电势

取 2^{*}样品, 分别稀释 250 倍、500 倍、1250 倍、2500 倍 (浓度分别为: 0.02、0.01、0.004、0.002 mg/ml), 测其 ζ 电势。

3. 不同离子强度下样品的 ζ 电势

取聚合反应后的纯化产品 1^{*}、2^{*}和 3^{*} (产品特征见表 3.2-1), 用双蒸水及 0.001、0.01MNaCl 溶液, 配成一定浓度的均匀分散乳液, 调节不同 pH 值, 用 JS94g+微型电泳仪测定 ζ 电势, 对其进行电性质研究

4. 注意事项

- ①测定前, 要充分洗净电泳杯和电极装置, 若洗不净, 即使少量杂质的存在, 也可能对 ζ 电势有较大影响;
- ②每次测定前, 样品均需用超声波清洗仪分散均匀;
- ③装样时, 将被测样品注入电泳杯, 插入电极装置, 来回冲洗, 重复做几遍, 让电极装置充分湿润, 然后, 将样品注入电泳杯, 倾斜电泳杯, 缓缓插入电极装置, 细心观察, 不能有气泡存在, 同时, 每次使用同一观察标准, 使加液量保持一致;
- ④测定时, 每次多选一些点测定, 尽量减小测量误差。

3.3.2 结果与讨论

3.3.2.1 2^{*}样品 ζ 电势重现性

表 3.3-1 2^{*}放置不同时间的 ζ 电势

Table 3.3-1 Zeta-potential(ζ) of Sample 2^{*} in Different Time

放置时间 (day)	1	2	3	4	5
ζ (mv)	-51.057	-52.525	-51.515	-50.845	-51.170

从表 3.3-1 可看出, 所配液放置 5 天, ζ 电势在实验误差范围内保持不变, 说明所制备样品 ζ 电势稳定, 实验重现性好。

3.3.2.2 2[#]样品不同浓度胶乳的 ζ 电势

表 3.3-2 2[#]稀释不同倍数时的 ζ 电势

Table 3.3-2 Zeta-potential(ζ) of Sample 2[#] in Different Concentrations

浓度 (mg/ml)	0.02	0.01	0.004	0.002
ζ (mv)	-51.422	-52.984	-50.837	-50.878

从表 3.3-2 可知: 胶乳的浓度对 ζ 电势影响不大。因此测 ζ 电势时, 根据微电泳仪的分辨率, 选择方便测定的浓度即可。本实验选择 0.01mg/ml 作为测定浓度, 因为在此浓度下, 测定界面上可见粒子数目适中, 便于测定。

3.3.2.3 不同离子强度下样品的 ζ 电势

1. 不同离子强度下样品的 ζ 电势随 pH 变化曲线

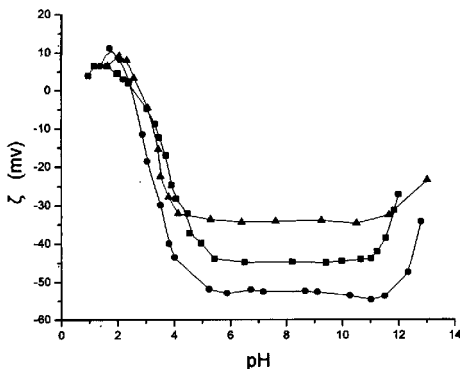


图 3.3-1 1[#]聚苯乙烯微球的 ζ 电势随 pH 变化曲线

Fig. 3.3-1 ζ -potential versus pH for Latex 1[#] in different concentrations of electrolytes. (■, 0M NaCl; ●, 0.001M NaCl; ▲, 0.01M NaCl)

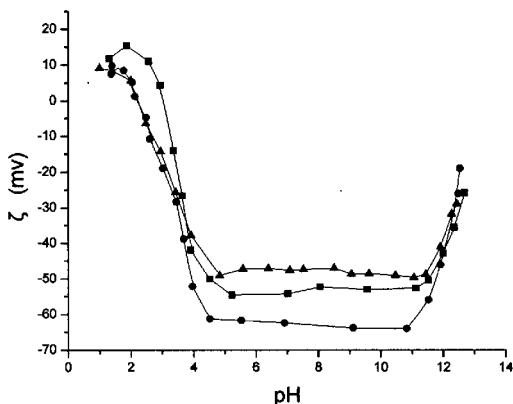


图 3.3-2 2[#]聚苯乙烯微球的 ζ 电势随 pH 变化曲线

Fig. 3.3-2 ζ -potential versus pH for Latex 2[#] in different concentrations of electrolytes. (■, 0M NaCl; ●, 0.001M NaCl; ▲, 0.01M NaCl)

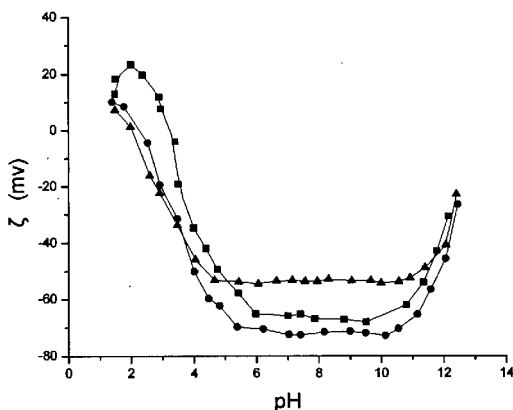


图 3.3-3 3[#]聚苯乙烯微球的 ζ 电势随 pH 变化曲线

Fig. 3.3-3 ζ -potential versus pH for Latex 3[#] in different concentrations of electrolytes. (■, 0M NaCl; ●, 0.001M NaCl; ▲, 0.01M NaCl)

从聚苯乙烯微球的 ζ 电势随 pH 变化曲线可看出: 曲线均分为三部分, 左边部分, 聚苯乙烯乳液的 ζ 电势值随 pH 值的减小, 呈明显增大 (绝对值减小), 由负经零变为正, 这是由于聚苯乙烯链末端是引发剂碎片 $-\text{SO}_4^-$, 使得微球荷负电, 当往乳液中不断滴加 H^+ 时, H^+ 挤入吸附层, 部分中和了微球所带的负电荷, 从而减少了微球的带电量, ζ 电势绝对值因而降低, 随 H^+ 的不断加入, 微球带电量越来越少, ζ 电势由负经零变为正, 从而出现等电点; 曲线的中间部分, ζ 电势随 pH 值的增大几乎保持不变, 呈平台趋势, 这是因为荷负电的微球, 对 OH^- 没有吸附作用, 因而 OH^- 的加入对微球起了稳定作用, 随 pH 值的增大, ζ 电势保持不变; 曲线的右边部分, 随 pH 增大, ζ 电势绝对值不断减小, 这是由于随调节 pH 值的 NaOH 的加入, pH 值增大, 同时, 离子强度增大, 反离子 Na^+ 挤入吸附层, 使双电层变薄, 从而 ζ 电势绝对值减小。

2. 不同离子强度下样品的电性质

由图 3.3-1~3.3-3, 可得到 1[#]~3[#]样品不同浓度 NaCl 作基质下聚苯乙烯的等电点及平台所对应的 ζ 电势、PH 值, 如表 3.3-3~3.3-5。

表 3.3-3 1[#]不同浓度 NaCl 溶液作基质的等电点 (IEP) 及平台区的 ζ 电势、PH 值

Table 3.3-3

The IEP and the Curve Characters for Sample 1[#] in Different NaCl Concentrations

C(NaCl) (mol/L)	0	0.001	0.01
ζ (mv)	-43	-53	-33
pH	5.7~10.9	5.5~11.5	4.9~11.2
Δ pH	5.2	6.0	6.3
IEP	2.45	2.35	2.32

表 3.3-4: 2[#]不同浓度 NaCl 溶液作基质的等电点 (IEP) 及平台区的 ζ 电势

Table 3.3-4

The IEP and the Curve Characters for Sample 3[#] in Different NaCl Concentrations

C(NaCl) (mol/L)	0	0.001	0.01
ζ (mv)	-54	-63	-48
pH	5.2~11.1	4.5~10.8	4.8~11.4
Δ pH	5.9	6.3	6.6
IEP	3.07	2.25	2.25

表 3.3-5: 3[#]不同浓度 NaCl 溶液作基质的等电点 (IEP) 及平台区的 ζ 电势The IEP and the curve characters for sample 3[#] in different NaCl concentrations

C(NaCl) (mol/L)	0	0.001	0.01
ζ (mv)	-66	-72	-53
pH	6.0~10.5	5.4~10.6	4.6~11.0
Δ pH	4.5	5.2	6.4
IEP	3.29	2.30	2.05

从表 3.3-3~3.3-5 可看出:

- ① 三种粒子在不同的离子强度下, $\text{pH} < 4$ 时均表现出 ζ 电势值随 pH 值的减小, 呈明显增大 (绝对值减小), 而在 $\text{pH} > 12$ 时, ζ 电势值随 pH 值的增大绝对值减小。
- ② 三种粒子的 ζ 电势随 pH 的变化规律是一致的。当 $C(\text{NaCl}) > 0.001\text{M}$ 时, 随 NaCl 浓度增大, 平台所对 ζ 电势绝对值随之减小, 这和双电层理论中, 随电解质浓度增大, 反离子被压入吸附层, 从而减小微球的带电量, 使 ζ 电势绝对值降低的原理是一致的; 而当 $C(\text{NaCl}) = 0.001\text{M}$ 时, 其 ζ 电势绝对值大于双蒸水中的 ζ 电势绝对值, 这传统的理论不相符合, 这一反常现象在很多文献^[3-12]中曾有过报道, 研究者们试图用不同的模型来给予解释, 主要有: 柔性层模型、同离子吸附模型^[3-5]、表面电导率模型。柔性层模型认为: 乳胶粒子表面由一层末端带有荷电基团的 (来源于引发剂残基^[6-10])、伸展开的、相当柔软的聚合物

链(hairs)所覆盖,当电解质浓度降低时,这些带电基团之间的排斥力增加,使得聚合物链的柔性层向溶液体相膨胀,导致滑移面向外移动,因而使 ζ 电势绝对值减小。同离子吸附模型认为:在乳胶粒子荷负电时,由于阴离子与阳离子相比,更不易被水化,因而更靠近非极性表面。这些阴离子并没有因为发生化学吸附而在特定的位置。动电势的值取决于同离子的化合价数。表面电导率模型认为:和不存在表面电导率的情况相比,当存在可移动 Stern 层时,阴离子引起迁移率降低,而电导率升高^[13]。按照这种模型,不仅扩散双电层对表面电导率有贡献,而且在滑移面和粒子界面之间的额外电导过程对表面电导率也有贡献。这三种模型在解释 PS 粒子的动电行为时存在很大争议。

- ③ 比较三种粒子在相同离子强度下的 ζ 电势值可发现,粒径越大, ζ 电势绝对值越大。
- ④ 三种粒子在不同离子强度下的等电点,都在强酸性范围,这可能与 PS 微球表面的 $-\text{SO}_3^-$ 有关,因其 pK_a 在强酸性范围^[14]。随 NaCl 浓度增大,等电点会略有降低。当 $C(\text{NaCl}) \geq 0.001\text{M}$ 后,两种离子强度下的等电点很相近,变化很小。这可能是因为离子强度增大时,存在反离子和 H^+ 进入吸附层的竞争,因而使 H^+ 进入吸附层较困难,从而使等电点酸移。
- ⑤ 三种粒子的 ζ 电势在不同离子强度下随 pH 的变化曲线,均出现平台,且平台区的 ζ 电势绝对值随离子强度增大,平台范围即 ΔpH 增大现象。这可能是由于离子强度增大,胶乳静电场增强,从而使 H^+ 、 OH^- 进入吸附层较难,因而表现出惰性。离子强度越大,这种作用越明显,因而平台范围增大。
- ⑥ ζ 电势在不同离子强度下随 pH 的变化曲线出现平台,这意味着在一定离子强度下,在一定的 pH 范围, ζ 电势相对稳定,这为寻找 PS 微球适宜的贮存条件提供了依据。同时,也说明所制备均匀颗粒的 ζ 电势在一定条件下具有良好的—致性,因而产品 PS 小球有望作为具有一定 ζ 电势值的标准颗粒。
- ⑦ ζ 电势在不同离子强度下随 pH 的变化曲线出现平台,从平台区对应的 ζ 电势值可知,当 $C(\text{NaCl}) \leq 0.01\text{M}$ 时,三种粒子的 $|\zeta| > 30\text{mV}$,说明实验中采用的无皂乳液聚合法所制备的 PS 胶乳具有相当高的稳定性。

3.3.3 结论

1. ζ 电势随 pH 的变化曲线, 分为三部分。pH<4 时, ζ 电势值随 pH 值的减小, 明显增大 (绝对值减小), pH>12 时, ζ 电势值随 pH 值的增大绝对值减小。中间部分呈平台趋势。
2. 采用的无皂乳液聚合法所制备的聚苯乙烯均匀胶乳, 存在等电点, 且等电点在强酸性范围; 当加入 NaCl 调节离子强度时, 等电点会略有降低。
3. 无皂法所制备的胶乳粒子, 具有很高的表面电荷, 即使离子强度高达 0.01M 时, ζ 电势绝对值仍大于 30mv, 因此, 无皂乳液聚合法所制备的胶乳具有较高的稳定性。
4. ζ 电势随 pH 的变化曲线存在平台, 平台出现在 pH6~10.5 之间, 平台出现的 pH 范围, 随离子强度的增大而增大。聚苯乙烯均匀胶乳的这一特点, 为寻求聚苯乙烯胶乳的保存条件提供了依据; 平台的存在也同时说明在一定的离子强度和一定的 pH 范围, 所得均匀颗粒的 ζ 电位具有良好的一致性, 因而产品 PS 小球有望作为具有一定 ζ 电势值的标准颗粒。
5. 在相同离子强度下, PS 微球粒径越大, ζ 电势值越大。
6. 当 $C(\text{NaCl}) > 0.001\text{M}$ 时, ζ 电势随 pH 的变化曲线, 平台所对 ζ 电势随离子强度的增大而减小, 而当 $C(\text{NaCl}) = 0.001\text{M}$ 时, 其 ζ 电势绝对值大于双蒸水中的 ζ 电势绝对值。

参 考 文 献

- [1] 胡英主编, 吕跃东, 刘国杰, 叶汝强等编. 物理化学[M]. 高等教育出版社, 1999, 第 4 版:316
- [2] 陈宗洪, 王光信, 徐桂英. 胶体与界面化学[M]. 高等教育出版社, 2001 年 8 月第 1 版:165
- [3] Voegtli L P., Zukoski C F.. [J]. Colloid Interface Sci, 1991, 141, 92-108
- [4] Zukoski C F., Saville D A.. [J]. Colloid Interface Sci, 1986, 114, 32-44
- [5] Zukoski C F., Saville D A.. [J]. Colloid Interface Sci, 1986, 114, 45-53
- [6] Chow, R.S., Takamura, K.. [J]. Colloid Interface Sci, 1988, 125:226-236
- [7] Goff J R., Luner P.. [J]. Colloid Interface Sci, 1984, 99, 468-483
- [8] Midmore B R., Hunter R J.. [J]. Colloid Interface Sci, 1988, 122:521-529
- [9] Midmore B R., Diggins D., Hunter R J.. [J]. Colloid Interface Sci, 1989,

129:153-161

- [10] Van der Put A G., Bijsterbosch B H. [J]. Colloid Interface Sci, 1983, 92, 499-507
- [11] Bensley C N., Hunter R J.. [J]. Colloid Interface Sci, 1983, 92, 448-462
- [12] Zukoski C F., Saville D A.. [J]. Colloid Interface Sci, 1985, 107, 322-333
- [13] Van der Linde A J., Bijsterbosch B H.. [J]. Croat. Chem. Acta, 1990, 63 (3):455
- [14] James, R. O., in "Polymer Colloids" (R. Buscal, T. Corner, and J. F. Stageman, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1985 p. 69

第四章 聚苯乙烯胶体晶体的自组装

4.1 自组装概念

自组装是指分子及纳米颗粒等结构单元在平衡条件下,通过非共价键作用自发地缔结成热力学上稳定、结构上确定、性能上特殊的聚集体的过程。有机分子及其他结构单元在一定条件下自发地通过非共价键缔结成为具有确定结构的点、线、单分子层、多层膜、块、囊泡、胶束、微管、小棒等各种形态的功能体系的物理化学过程都是自组装。自组装是自然界中普遍存在的现象。DNA的合成、RNA的转录、调控及蛋白质的合成与折叠,这样的生物化学过程都是自组装的过程,更完整、更复杂的生命有机体也都是自组装所形成的产物。自组装的最大特点是,自组装过程一旦开始,将自动进行到某个预期的终点,分子等结构单元将自动排列成有序的图形,即使是形成复杂的功能体系也不需要外力的作用。在自组装过程中,人的作用是,可以设计产物并启动过程,但过程开始后,人就不再介入到过程当中^[1]。自组装体系的形成有两个重要的条件:一是有足够数量的非共价键或氢键存在,这是因为氢键和范德华键等非共价键很弱($0.1 \sim 5 \text{Kcal/mol}$),只有足够量的弱键存在,才能通过协同作用构筑成稳定的结构体系;二是自组装体系能量较低,否则很难形成稳定的自组装体系^[2]。

根据自组装现象产生的背景条件,可以大概地把自组装现象分成两类^[3]:静态自组装和动态自组装。静态自组装是指体系在平衡的条件下而不需要消耗能量就能完成和维持的自组装,并且不随时间变化;动态自组装是指体系必须在消耗能量的情况下才能完成并维持的自组装,结构往往随时间动态变化。根据这个分类,目前人们以超分子化学概念为基础的自组装研究,如分子自组装、纳米自组装大部分都属静态自组装的范畴,目前绝大部分的自组装研究都属这个领域;而细胞的诞生、生物体的发育、河流、行云、地貌等大自然有序体的形成等自组装均属动态自组装的范畴^[4]。

利用自组装技术制备的材料具有以下特点^[5]:①粒径可控,分散性好;②纯度高,废物少;③产物较稳定,不易发生团聚现象;④操作仪器简单,但对条件的控制要求精确;⑤产量较小。

4.2 胶体晶体自组装常用的方法

前已经述及,胶体晶体是由单分散的微米或亚微米无机或有机颗粒(也称胶体颗粒)形成的具有三维有序结构的一类物质。由于单分散的胶体颗粒很容易自组装生长成胶体晶体,而且其晶格常数尺寸在亚微米量级,所以胶体颗粒的自组装已成为制备可见光至红外波段三维光子晶体的一条简便有效的途径^[6]。目前,自组装胶体晶体常用的方法有如下几种:

1. 重力场下的自组装(重力沉淀法)

重力沉淀法是指在重力场作用下,胶体球通过沉淀而形成胶体晶体的方法,这是一种较为简单的制备方法,其中胶体的密度及沉淀速度是影响胶体晶体形成的两个重要参数。在溶剂中,胶体球在重力和浮力共同作用下下沉,当沉淀过程足够慢时,聚集在容器底部的胶体球有足够的时间调整其平衡位置,从而经历一个从无序到有序的相变过程。一般认为,这种方法制备的胶体晶体是立方密堆积结构(ccp)或面心立方结构(fcc),并且晶体的(111)面平行于容器的底部。重力沉淀法适合于制备较大量的蛋白石样品,易于操作。但此法最大的缺点是难以控制胶体晶体的表面形态和晶体层数^[7],而且制备的时间较长(数周乃至数月),这种胶体晶体一般是多晶的^[8]。当胶体颗粒尺寸或密度太小,它们将按重力势能作用下的玻尔兹曼统计规律呈现出分散的平衡态,因而无法采用重力沉淀法进行组装。而当胶体颗粒尺寸或密度太大时,颗粒沉降速度太快,用重力沉降法也很难在水中得到有序的排列。因此,曾有研究者^[9,10]尝试共溶剂的方法调节分散介质粘度从而控制颗粒的沉降速度来得到有序排列。

2. 颗粒连续对流自组装(垂直沉积法)

颗粒连续对流自组装法,是将基片垂直浸入含有单分散微球的胶体溶液中,当溶剂蒸发时,液体表面慢慢从基片降落,微球在毛细管力和表面张力作用下,在基片表面自组装为周期排列结构,形成胶体晶体^[11]。这种方法不同于

水平放置基片的沉淀自组装,故又被称为“垂直沉积法”。Jiang等^[12]和Ye等^[13]用垂直沉积方法,自组装胶体得到单晶胶体多层薄膜,该薄膜在1cm长度范围规则有序,厚度可达上百层(50 μm)。重力沉淀法生长的胶体晶体存在各种尺寸的多晶区域并且很难控制样品厚度。而用垂直沉积法制备的胶体晶体具有可以避免多晶区域的产生、可用微球的粒径和胶体溶液的浓度精确控制样品的厚度、生长速度快、可以在较大范围(1cm²甚至更大面积)呈现好的有序性等优点^[14,15]。

3. 物理限制下的自组装

单分散的胶体球在物理限制下容易自组织形成高度有序的胶体晶体^[16,17]。夏幼男等人^[18]利用这种简单而又方便的方法将胶体球堆积成了有序结构。在两层玻璃中间用感光树脂做成了一个围栏,并在一段围栏上开一些小孔道(尺寸小于胶体球的直径)来排放溶剂。在上面的玻璃中,开了一个3mm左右的洞,安装一个玻璃管。将浓度约0.05%(wt)的单分散胶体球从玻璃管中注入,由于上面的压力,溶剂会从感光树脂的孔道之中渗出来,而胶体球则会在底部完全沉淀下来,形成立方密堆积的结构,其(111)晶面平行于玻璃基片,这种结构的堆积密度约为74%。在这个过程中,连续的超声波振荡是关键。因为这样的振荡有利于使胶体颗粒到达自由能最小的晶格位上。这种方法的优点在于组装速度相对较快,且可以严格的控制胶体晶体的表面形貌和层数^[19]。

4. 离心力场下的自组装

对于粒径或密度较小的胶体颗粒,在重力场中无法沉降,可以通过引入离心力场加速其沉降,从而生成出尺寸范围较大的胶体晶体。在这种方法中,离心力的大小是决定胶体晶体质量的关键,如果离心力场过大就会导致颗粒的无序堆积,离心力场过小,会导致颗粒沉不下来或沉降速度过慢。由于离心力的作用可以显著的提高颗粒的沉降速度,因此使用这种方法只需数小时就可以得到胶体颗粒的有序密堆积结构^[19]。

5. 抽滤沉降自组装

对于密度较小或粒径较大的颗粒,可以采用抽滤的方法提高其沉降速度。Velev^[20]等使用孔尺寸为50nm的聚碳酸酯膜作为过滤基质来进行 SiO_2 胶体颗粒的组装,这种基质可以使溶剂或分散剂通过,而不会让胶体颗粒通过。Vickreva^[21]等指出,在过滤的过程中,如果对胶体颗粒的堆积体施加振动剪切的话,还可以提高密堆积结构的有序性。

6. 电场下的自组装

对于过小或过大尺寸的颗粒不易组装的难题,除了上述提及的方法控制颗粒的沉降速率外,Holgado M^[22]等还利用带电的胶体颗粒在溶液中的电泳现象来控制其沉降速率。这种方法的原理是:利用外加电场的大小和方向,为带电的胶体颗粒加速(小颗粒)和减速(大颗粒)。他们通过实验发现,对于 SiO_2 胶体颗粒,当颗粒的沉降速度约为0.4 mm/h 左右时,可以得到粒径<300nm和>550nm的 SiO_2 胶体颗粒的三维有序排列。同时还指出,对于其它材料,如包覆了一厚层 TiO_2 的 SiO_2 胶体微球,也可以使用这种方法组装。

7. 静电力自组装

在合适的条件下,高电荷密度单分散的聚合物胶乳球在其体积分数超过一定值时,静电排斥作用将使其自发形成结晶状的结构,这些结构包括体心立方(bcc),面心立方(fcc)等^[23-25]。近年来也有报道电荷稳定的胶体球可在任何体积分数(直到60%)形成fcc结构^[26,27]。

除了以上制备方法外,新的制备方法还在不断地出现,如Sato等提出的提拉生长法^[28,29]等等。目前,人们为获得更大范围和更少缺陷的胶体晶体三维有序结构,正在不断地开发着更新、更便捷的方法。但是存在于这些方法间的组装机理却是人们至今尚未完全认识和了解的,因此通过对这些自组装方法的研究,以及纳米、微米尺度物质自组装过程中所产生的特殊现象的研究,将会形成许多的科学研究领域,也将成为化学和化工研究领域内新的增长点^[30]。

4.3 影响胶体晶体自组装的因素

胶体晶体的形成是一个自组织过程^[31, 32]。在胶体晶体的形成过程中, 溶剂的蒸发速率、基底的物理化学性质、胶体球和基底之间的相互作用、胶体球尺寸均匀性等对胶体晶体的自组装有重要影响。

1. 溶剂的蒸发速率

在胶体晶体形成过程中, 溶剂的蒸发速率对胶体晶体的生长有很大影响。因为在晶体生长过程中, 位于胶体晶体生长边沿的胶体球需要自由移动, 以便新形成的微晶重新取向而使自身加入到已经形成的较大晶体中。低的蒸发速率, 使边沿的胶体球有足够时间移动, 有利于形成大的晶体^[33]; 如果蒸发速率高, 就会阻止新形成微晶的重新取向, 阻止胶体晶体的继续长大, 甚至会引起胶体球膜的不稳定性, 使膜破裂, 形成条带状^[34]。

2. 基底的物理化学性质

要获得大尺度的胶体晶体, 选择一个理想的基底尤为重要。基底表面要洁净、平坦(起伏应比颗粒直径小得多)、化学成分均一、有好的亲水^[35-38]。如果基底表面不洁净, 如存在有机物质, 会导致基底表面水膜的不稳定和破裂; 表面起伏太大, 会影响到胶体球在基底表面的输运和胶体晶体的生长。基底表面化学成分不均一, 就会导致润湿性的不均一、基底表面和胶体球之间作用的不均一, 不利于胶体晶体的生长; 基底表面良好的亲水性, 可以保证基底表面水膜的稳定性, 有利于胶体晶体的自组织生长。

3. 胶体球和基底之间的相互作用

在胶体晶体的形成过程中, 需要胶体球在基底表面能自由滑动, 以便使相邻球之间在溶剂凹月面的表面张力下沿晶体生长的方向继续生长。一般处理方法是使基底和胶体球表面带同种电荷, 在静电排斥作用下, 胶体球可以在液膜中保持好的流动性, 易于胶体晶体的长大。如果基底和胶体球之间带异种电荷, 由于异性电荷相吸, 使得在表面张力下的成核和靠对流输送胶体球过程难以进行, 阻止了晶体的生长, 形成随机排列的胶体球薄膜, 而不是有序排列的胶体

晶体^[39-41]。要使基底和胶体球带同种电荷,一般可对二者进行物理化学预处理^[41, 42]。例如,聚苯乙烯胶体球经处理所得到的硫酸盐化的胶体球带负电荷;玻璃基底用乙醇 / NaOH溶液处理后,在水溶液中带负电荷。

4. 胶体球尺寸均匀性的影响

胶体球粒径越均匀,越有利于获得大尺度的胶体晶体。否则,易于产生多种缺陷,如:位错、空位等,甚至严重干扰胶体晶体的生长。一般认为,组装胶体晶体,胶体球尺寸偏差应小于5%^[43]。理论计算表明多分散度大于2%到5%,足以损害或是关闭整个完全带隙^[44]。

4.4 聚苯乙烯胶体晶体的自组装

当希望制备能带位置在近红外区的光子晶体时,需使用直径在 400nm 到 800nm 左右的小球组装胶体晶体。在这种条件下,小球所受的重力过大,如果不采用某些特殊的实验条件,则其沉降速度会非常快,所得样品的质量也会很差。本论文通过改变基底,采用滴膜法,制备出粒径在 400~560nm 的聚苯乙烯胶体晶体。

4.4.1 实验仪器与试剂

1. 实验仪器

AB 104-N 型电子天平 (Mettler Toledo Group);

KQ218 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司);

AJ-III型 SPM 扫描显微镜 (上海爱建纳米科技发展有限公司)

2. 实验试剂

聚苯乙烯:无皂乳液聚合法自制,标记为样品 1*~5*,其平均粒径和分散系数见表 4.4-1;

无水乙醇:分析纯试剂,上海化学试剂有限公司;

水 (H₂O):实验所用水为经离子交换树脂纯化的去离子水再进行二次蒸馏,比电导低于 1 μ S/cm。

表 4.4-1 PS 自组装样品特征

Table 4.4-1 Characteristics of the PS Microspheres Used for Self-assembly

样品名称	平均粒径	分散系数
	d_n/nm	C_v (%)
1 [#]	503.6	2.44
2 [#]	521.7	1.86
3 [#]	476.6	1.80
4 [#]	441.8	1.31
5 [#]	557.6	1.70

4.4.2 实验部分

1. 仪器清洗

- ①依次用洗液、自来水、二次蒸馏水洗净小烧杯、玻棒、滴管；
- ②用脱脂棉蘸取少量乙醇洗净金属圆片。

2. 配制聚苯乙烯胶乳液

- ①称取纯化后的聚苯乙烯，加入双蒸水，配成不同浓度的胶乳液；
- ②所配胶乳液用超声波分散仪分散 15 分钟。

3. 基底制备

- ①裁剪 1cm×1cm 的双面胶，贴到金属圆片上；
- ②裁剪 1cm×1cm 的云母片，通过双面胶贴于金属圆片上；
- ③用玻璃胶粘下云母片的最上层，使云母片表面保持洁净。

4. 聚苯乙烯胶体晶体的组装

- ①为避免外界干扰，事先将干燥器放到合适的位置，将准备好的基底放入干燥器中；
- ②洗净的滴管用少量分散好的乳液润洗三次后，吸取乳液，打开干燥器，小心滴上一滴乳液，立即盖上干燥器盖。乳液滴到云母片上后，很快铺满整个云母平面；
- ③在无外界干扰的情况下，放置 3d 以上。溶剂挥发完后，可看到云母片上出现漂亮的彩色。用 AJ-III 型 SPM 扫描显微镜进行观察分析。

4.4.3 结果与讨论

1. 乳液浓度对胶体晶体组装的影响

实验中发现，把胶乳滴到云母片上，胶乳很快铺满整个云母平面，随自组装的进行，胶乳面会形成中间低，四周高的凹面，当所配胶乳浓度低时，凹面现象严重，这样不利于组装成大块晶体，也不利于 AFM 测定。浓度增高，可以增加组装厚度，减轻凹面现象。但所配胶乳浓度太大，乳胶球不能自由移动，也无法自组装成有序结构。因此实验中用于自组装的胶乳液浓度控制在 20%~40%（体积百分数）为宜。

2. 滴液位置对胶体晶体组装的影响

由于组装时，把胶乳滴到云母片的中央，胶乳面会形成凹面，不利于原子力测定，因此，尝试把胶乳液滴到云母片一角，乳液由一角扩散至整个云母平面，这样得到的组装表面较为平整。

3. SPM 扫描显微镜观察结果

用 AJ-III型 SPM 扫描显微镜对所组装的聚苯乙烯胶体晶体进行形貌表征如图 4.4-1—4.4-5，其中(a)为三维形貌，(b)为平面形貌。

① 1*乳液组装的 AFM 图

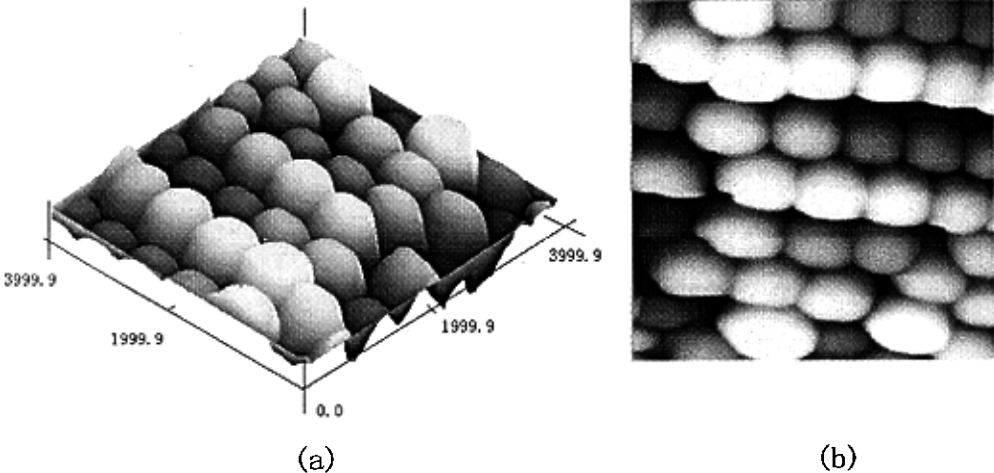


图 4.4-1 1*样品组装的 PS 胶体晶体的 AFM 图

Fig. 4.4-1 AFM image of PS Colloidal Crystal self-assembled by Latex 1*

1*样品组装时,胶液浓度为 16%(体积百分数,以下同),采用中心滴膜法。由图 4.4-1 的三维形貌图(a)可看出,扫描范围为 $4\mu\text{m}$,聚苯乙烯微球大小均匀,球形度好,边界清晰,排列有序,但表面高低起伏,局部范围存在堆垛和空位。从平面形貌图(b)可看出,样品排列有序,但局部区域有切破的痕迹,这是由于聚苯乙烯微球干燥后,质脆,测定时,易被针尖划破。

② 2*乳液组装的 AFM 图

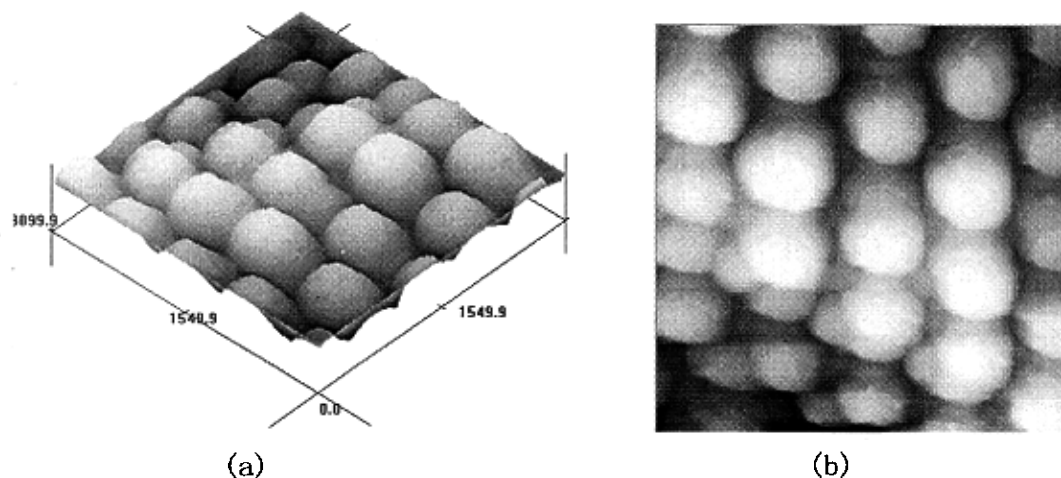
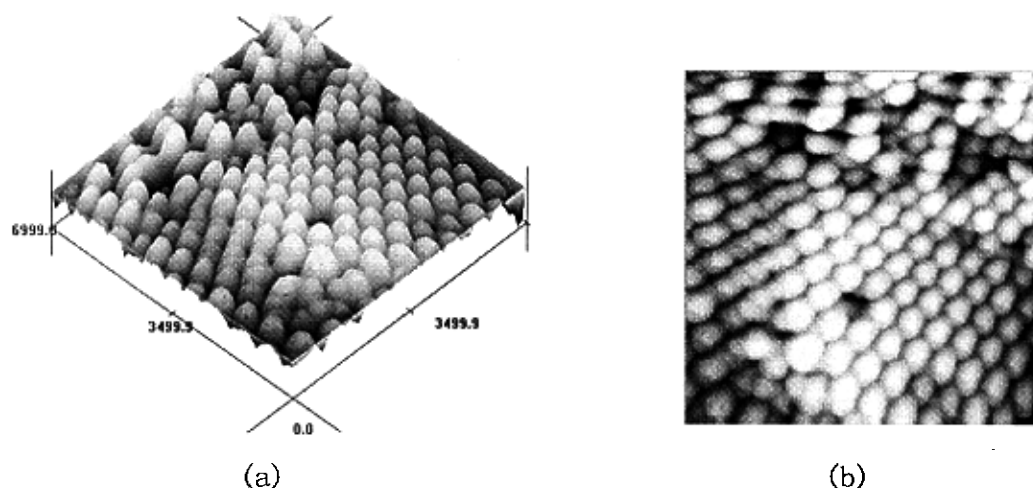


图 4.4-2 2*样品组装的 PS 胶体晶体的 AFM 图

Fig. 4.4-2 AFM image of PS Colloidal Crystal self-assembled by Latex 2*

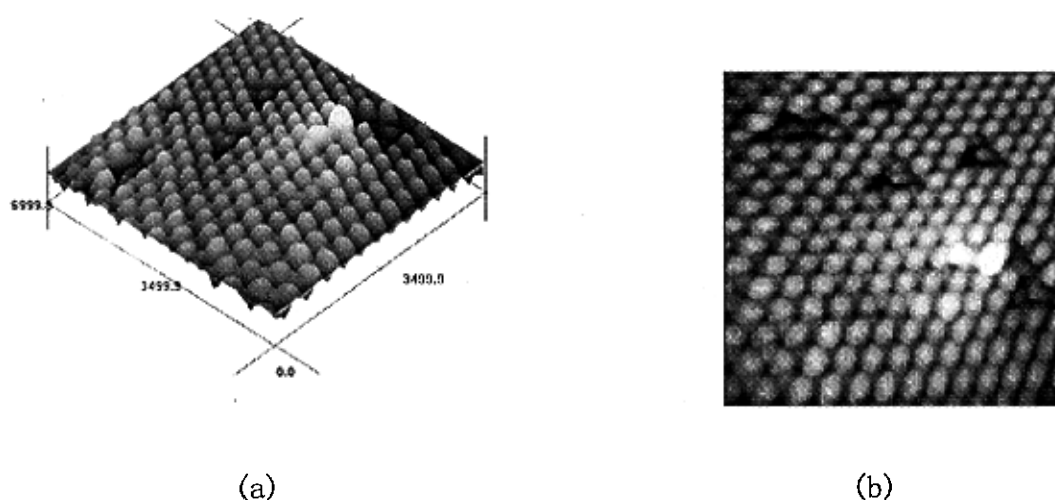
2*样品组装时,胶液浓度为 17%,采用中心滴膜法。由图 4.4-2 的三维形貌图(a)可看出,扫描范围为 $3.1\mu\text{m}$,聚苯乙烯微球大小均匀,排列有序,表面平整,但局部范围存在空位。从图(a)还可看出,样品有测定时被针尖划破的切痕,但这一点从平面形貌图(b)却看不到。从平面形貌图(b)可看出,PS 微球排列有序,但排列不是很紧闭。

③ 3*乳液组装的 AFM 图

图 4.4-3 3[#]样品组装的 PS 胶体晶体的 AFM 图Fig. 4.4-3 AFM image of PS Colloidal Crystal self-assembled by Latex 3[#]

3[#]样品组装时, 胶液浓度为 22%, 采用一角滴膜法。由图 4.2-3 的三维形貌图(a)可看出, 扫描范围为 $7\mu\text{m}$, 聚苯乙烯微球大小均匀, 球形度好, 边界清晰, 局部区域排列有序而紧密, 而局部范围存在堆垛和空位, 无序排列的区域可能是样品所滴之处。从平面形貌图(b)可看出: PS 微球大小均匀, 排列有序、紧密。图(a)和图(b)均未看到有测定时针尖划破的切痕。

④ 4[#]乳液组装的 AFM 图

图 4.4-4 4[#]样品组装的 PS 胶体晶体的 AFM 图Fig. 4.4-4 AFM image of PS Colloidal Crystal self-assembled by Latex 4[#]

4[#]样品组装时,胶液浓度为 20%,采用一角滴膜法。由图 4.4-4 的三维形貌图(a)可看出,扫描范围为 $7\mu\text{m}$,聚苯乙烯微球大小均匀,球形度好,边界清晰,微球之间没有交联,排列整齐,表面较平整,但小范围存在堆垛和空位。从平面形貌图(b)可看出:PS 微球大小均匀,排列有序,堆垛和空位可清晰看到。但从图(a)和图(b)可看出,PS 微球虽排列有序,但却不是紧密排列,球和球之间有一定的距离。从图(a)和图(b)均未看到有测定时针尖划破的切痕。

⑤ 5[#]乳液组装的 AFM 图

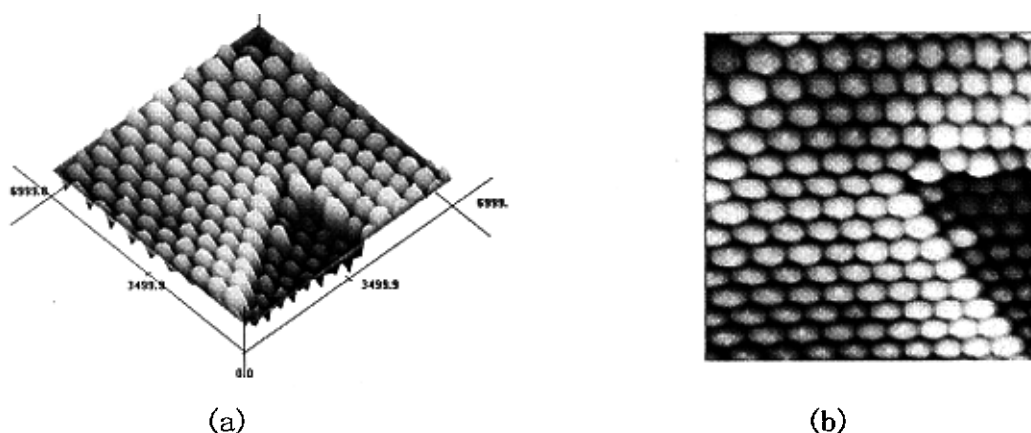


图 4.4-5 5[#]样品组装的 PS 胶体晶体的 AFM 图

Fig. 4.4-5 AFM image of PS Colloidal Crystal self-assembled by Latex 5[#]

5[#]样品组装时,胶液浓度为 21%,采用一角滴膜法。由图 4.4-5 的三维形貌图(a)可看出,扫描范围为 $7\mu\text{m}$,聚苯乙烯微球大小均匀,球形度好,边界清晰,微球之间没有交联,组装表面平整,排列紧密,局部范围存在空位,但空位下的微球排列也很有序。从平面形貌图(b)可看出:PS 微球大小均匀,排列有序而紧密。从图(a)和图(b)均未看到有测定时针尖划破的切痕。由此说明本方法能较好地组装三维胶体晶体。

比较以上五个样品的 AFM 图,可以看出:一角滴膜法比中心滴膜法所得样品表面更为平整,排列更为有序;当胶乳浓度 $>20\%$ 时,所得样品有序性更高,排列更为紧密。同时,从五个样品的 AFM 图还可看出,组装所用胶乳浓度较大

的样品，其 AFM 图均未看到有测定时被针尖划破的切痕，因此，胶乳浓度的提高，也有利于组装结构的刚性增强，便于 AFM 测定。

4. 组装机理探讨

当把胶乳液滴到云母基底上时，乳液在云母片表面铺展开来，随着溶剂的不断蒸发，乳液层厚度降低，乳液中微粒的浓度增加。在云母片的中间就形成薄的液态膜，而周边液态膜的厚度仍然较厚^[46]。当云母片中央液态膜厚度小于微球直径时，中央部位的微球就部分露出液面，露出液面的微球之间形成弯月面(见图4.4-6)：

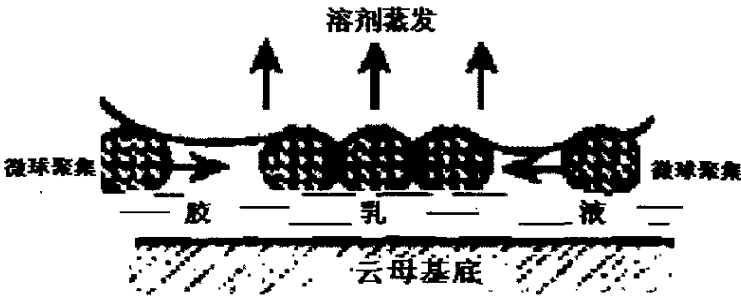


图4.4-6 胶体晶体组装示意图

Fig. 4.4-6 sketch map of self-assembly colloid crystals

随溶剂的不断蒸发以及由于微球之间毛细力的作用，微球之间的距离越来越小，直至中央部位几个微粒聚集在一起。这是形成有序排列的成核阶段。当云母片的中央形成几个微球的聚集以后，随着液态膜中溶剂水的不断蒸发，乳液中的微球随着周边水向中央部位的流动而不断向中央成核部位的微球靠近，微球之间由于表面张力而使它们相互作用在一起，从而使有序排列不断增长，此为形成有序排列的增长阶段。随着蒸发的进行，胶体晶体膜由液面往下一层接着形成，液体透过胶体晶体的孔隙蒸发。当液面上的薄膜达到一定厚度时，薄膜接近于直接由微球三维堆叠而成的固体状态。当溶剂完全蒸发后，胶体球成致密有序排列。

4.4.4 结论

1. 采用云母片作基底组装聚苯乙烯胶体晶体, 因云母片为多层结构, 简单用玻璃胶粘住脱离便可得到洁净的基底表面, 免去了常用的组装胶体晶体的方法中对基底需反复清洗的繁琐, 因而大大简化了组装程序;
2. 采用滴膜法组装胶体晶体, 直接滴在云母片上就可成膜, 操作简单方便;
3. 采用滴膜法组装胶体晶体, 由于组装所用的胶乳量少, 较短时间溶剂就可挥发完全, 因而组装所需时间短;
4. 通过把组装体系放在干燥器中干燥, 让溶剂缓慢蒸发, 这样控制溶剂蒸发速度的方法简单可行;
5. 在云母片表面采用滴膜法组装胶体晶体, 可通过控制乳液浓度来得到多层薄膜, 并且可以在较大范围(1cm^2 甚至更大面积)呈现好的有序性(要求溶剂能够润湿整个基底才能制备较大面积的有序结构);
6. 用自组装方法生长的胶体晶体中产生缺陷是很难避免的, 但是可以通过控制生长条件来减少缺陷的数量。在用云母片作基底的滴膜法中, 我们可通过控制滴液的浓度、位置等方式来减少缺陷。

参 考 文 献

- [1] 余海湖, 周灵德, 姜德生. [J]. 自然杂志, 2002, 24(4): 216-21
- [2] 张立德, 牟季美. [J]. 物理, 1999, 28(1): 22-26
- [3] Whitesides G M, Grzybowski B. [J]. Science, 2002, 295(5564): 2418-2421
- [4] 柴立和, 彭晓峰. [J]. 化学进展, 2004, 16(2): 169-173
- [5] 王结良 朱光明 梁国正等. [J]. 材料导报, 2003, 17(7): 67-69
- [6] 黄忠兵, 高继宁, 汪静等. [J]. 物理化学学报, 2004, 20(6): 651-655
- [7] Vlasov, Y. A.; Astratov, V. N. Baryshev, A. V. et al. [J]. Phys. Rev. E, 2000, 61: 5784
- [8] 王结良 朱光明 梁国正等. [J]. 材料导报, 2003, 17(7): 67-69
- [9] Meseguer F, Blanco A, Miguez H, et al. [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 202: 281-290
- [10] 周倩, 董鹏, 程丙英. [J]. 物理学报, 2004, 53(11): 3984-3989
- [11] Kralchevsky P A, Denkov N D. [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2001, 6(4): 383-401

- [12] Jiang P, Bertone J. F., Hwang K. S., et al. [J]. Chem. Mater, 1999, 11: 2132
- [13] Ye Y. H., LeBlance F., Hache A., et al. [J]. Appl. phys. Lett, 2001, 78: 52
- [14] 汪静, 李康, 钱卫平等, [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2003, 33(2): 208-210
- [15] 汪静, 袁春伟, 黄宗兵等. [J]. 物理学报, 2004, 53(9): 3054-3058
- [16] Pieranski P et al. [J]. Phys. Rev. Lett, 1993, 50: 900
- [17] Leiderer P et al. [J]. Phys. Rev. Lett, 1997, 79: 2348
- [18] Gates B, Yin Y D, Xia Y N. [J]. Chem. Mater., 1999, 11: 2827
- [19] 周倩, 董鹏. [J]. 化工新型材料, 2003, 31(6): 16-18
- [20] Velev O D, Jede T A, Lobo R F, et al. [J]. Nature, 1997, 389: 447-448
- [21] Vickreva O, Kalinina O, et al. [J]. Adv. Mater., 2000, 12(2): 110-112
- [22] Holgado M, Santamaria F G, Blanco A, et al. [J]. Langmuir, 1999, 15: 4701-4704
- [23] Xia. Y., Gates. B., Yin. Y., et al. [J]. Adv. Mater, 2000, 12: 693
- [24] Chark N. A., Hurd A. J., Ackerson B. J.. [J]. Nature, 1979, 281: 57
- [25] Kriger I. M., O' Neill F. M. . [J]. Am. Chem. Soc., 1968, 90: 3114
- [26] Mitchel T. B., Bollinger J. J., Dublin D. H. E. [J]. Science, 1998, 282: 1290
- [27] Vos W. L., Megens M., Boseoke P. [J]. Langmuir, 1997, 13: 6004
- [28] Meng Q, Gu Z, Sato O and Fujishima A [J]. Appl. Phys. Lett. 2000, 77: 4313
- [29] Gu Z, Fujishima A and Sato O [J]. Chem. Mater. 2002, 14: 760
- [30] 周倩, 董鹏. [J]. 铝硅化合物, 2003, (3): 8-10
- [31] Dimitrov A S, Nagayama K. [J]. Langmuir, 1996, 12: 1303
- [32] Denkov N D, Velev O D, Kralchevsky P A et al. . [J]. Nature, 1993, 361: 26
- [33] Rakers S, Chi L F, Fuchs H. Langmuir, 1997, 13: 7121
- [34] Burmeister F, Badowsky W, Braun T et al. [J]. Applied Surface Science, 1999, 146: 144-145
- [35] Denkov N D, Velev O D, Kralchevsky P A et al. [J]. Langmuir, 1992, 8: 3183
- [36] Dimitrov A S, Dushkin C D, Yoshimura H et al. [J]. Langmuir, 1994. 10: 432
- [37] Vu P D, Olson J R, Pohl R O, et al. [J]. Phys, 1995, 4: 9
- [38] Kralchevsky P A, Nagayama K. [J]. Langmuir, 1994, 10: 23
- [39] Deekman H W, Dunsmuir J H. [J]. Appl. Phys. Lett, 1982, 41: 377
- [40] Deckman H W, Dunsmuir J H. [J]. Vac. Sci. Technol. B. 1983, 1: 1109

- [41] Burmeister F, Badowsky W, Braun T et al. [J]. Applied Surface Science, 1999, 461:144--145.
- [42] Deekman H W, Dunsmuir J H. [J]. Appl. Phys. Lett, 1982, 41: 377
- [43] 黄忠兵, 高继宁, 汪静等. [J]. 物理化学学报, 2004, 20(6):651-655
- [44] Li Z Y, Zhang Z Q. [J]. Phys. Rev. B, 2000, 62: 1516-1519
- [45] 张立德, 牟季美. [J]. 物理, 1999, 28(1):22-26

第五章 结论与展望

5.1 全文总结

利用胶体晶体制备可见光至红外波段三维光子晶体的方法是一种简便有效的方法。在此法中,制备粒径分布窄、稳定性高的微球是制备技术中的关键问题之一。因此,在总结前人工作的基础上,本论文做了以下三方面的工作:

1. 聚苯乙烯均匀胶体颗粒的制备

本论文通过无皂乳液聚合法合成聚苯乙烯胶体颗粒,证实了无皂乳液聚合法是制备 400nm~800nm 均分散聚苯乙烯的有效方法。由于传统无皂法制备聚苯乙烯微球,反应时间长达 20 小时以上,因此本文通过研究反应时间对微球粒径和分散性的影响,得出反应时间缩短为 12 小时即可制备出单分散颗粒的结论。

为使制备方法更完善,得到大小可控的单分散微球,本论文研究了各种因素对微球粒径和分散性的影响,结果如下:在其它条件保持不变时,微球粒径随单体浓度增加呈线性增加;随引发剂浓度增加,微球粒径先减小,后增大,当引发剂浓度过大时,会导致分散系数变大,微球粒径不均匀;在反应温度为 55~80℃之间,无皂法可制备出单分散性很好的聚苯乙烯微球,但聚合温度低于 64℃时,微球粒径随聚合温度升高而增大,聚合温度高于 64℃时,微球粒径随聚合温度升高而减小;离子强度是影响微球粒径和分散性的重要因素,微球粒径随离子强度的增加呈增大趋势,但离子强度的增大容易导致粒径分布变宽。因此制备一定粒径的单分散聚苯乙烯微球,需全面考虑各种因素对微球粒径和分散性的影响。

2. 聚苯乙烯均匀胶体颗粒的界面电性质

由于排列胶体晶体的微球要求具有很高的稳定性,而在胶体的各种稳定因素中,电学稳定性是起主要作用的稳定因素,因此需对所制备微球进行界面电性质研究,找到能稳定保存所制胶乳的条件。

本论文通过研究不同离子强度下,PS 微球的 ζ 电势随 pH 的变化曲线,得出无皂乳液聚合法所得胶乳具有较高的稳定性的结论。同时,实验中还发现,无

皂法所制备的聚苯乙烯均匀胶乳, 存在等电点, 且等电点在强酸性范围; ζ 电势随 pH 的变化曲线存在平台, 平台范围随离子强度变化而变化, 当离子强度小于 0.01M 时, pH6~10.5 之间均出现平台, 这一结论, 为寻求聚苯乙烯胶乳的保存条件提供了依据, 同时, 也说明在一定的离子强度和 pH 范围, 所得均匀颗粒的 ζ 电位具有良好的一致性, 因而产品 PS 小球有望作为具有一定 ζ 电势值的标准颗粒。在一定离子强度下, PS 微球 ζ 电势值随粒径增大而增大。而离子强度增大时, 一般情况下, ζ 电势会随其增大而减小, 但实验发现, 当离子强度为 10^{-3} M 时, ζ 电势会高于离子强度更小时的 ζ 电势。

3. 聚苯乙烯胶体晶体的组装

聚苯乙烯胶体晶体的自组装, 是现在热门的研究领域之一。现有的自组装技术各有其优缺点, 比如常用的重力沉淀法适合于制备大量的蛋白石样品, 易于操作, 但此法最大的缺陷是难以控制胶体晶体的表面形态和晶体层数, 而且制备的时间较长(数周乃至数月); 垂直沉积法是目前公认的较好的一种组装方法, 但组装过程中需控制温度和湿度, 给实验操作带来不便。本论文在制备得到单分散聚苯乙烯微球后也尝试了胶体晶体的组装。改用云母片作基底, 利用滴膜法加液, 置于干燥中进行缓慢干燥, 通过控制胶乳浓度达到控制组装层数的目的。本法简单易行, 免去通常的组装技术中对仪器、环境条件要求苛刻的问题。

5.2 需进一步研究的工作

1. 聚苯乙烯单分散微球是用于制备胶体晶体的经典物质。其制备方法起步较早, 研究较多, 但对其机理还存在分歧, 因此对其机理需进行深入研究。
2. 聚苯乙烯胶体晶体的自组装技术是现在很热门的一个研究领域, 本论文只是进行了初步尝试, 如何找到简单、可控、效果好的组装方法还需大量研究工作。在此基础上, 如何制备出具有实用价值的反蛋白石结构还需广泛而深入的研究。

附录

学术论文列表

1. 严亚, 张坤, 陈启明. 聚苯乙烯均匀分散颗粒的制备及其表面电性研究, *第十届全国胶体与界面化学会议论文集*, 西安, 2004
2. 宋正芳, 严亚, 陈启明. 聚甲基丙烯酸甲酯胶体晶体的制备, *第十届全国胶体与界面化学会议论文集*, 西安, 2004
3. 李克勤, 严亚. 刍论 Van't Hoff 公式与理想气体方程相类似的原因, *数理医药学杂志*, 2003, 16(3): 288
4. Kun Zhang, Zheng-Fang Song, **Ya Yan** and Qi-Ming. Chen, Colloidal Silica Particles with Bimodal Final Size Distribution: Ion-induced Nucleation Mechanism, *Solid Phenomena* (In English), Submitted
5. Kun Zhang, Zheng-Fang Song, **Ya Yan** and Qi-Ming Chen, Preparation and Nucleation Mechanim of Monodisperse Colloidal Silica Particles, *International conference Symposium on Nanoscience & Technology*, Beijing, 2005
6. Kun Zhang, Zheng-Fang Song, **Ya Yan** and Qi-Ming. Chen, Colloidal Silica Particles with Bimodal Final Size Distribution: Nucleation and Growth Mechanism, *International conference Symposium on Nanoscience & Technology*, Beijing, 2005

学术活动

1. 参加在西安召开的第十届全国胶体与界面化学会议 (20040912-20040916), 论文被录用为墙报
2. 2003.09-2004.12, 上海市崇明东滩实验区—生态环境调查与环境保护策略研究, 承担水体及底泥部分指标的分析工作
3. 2003.12-2004.6, 上海市试点青浦工业园区水环境影响预测评价, 承担水体及底泥部分指标的分析工作
4. 2004.7-2004.12, 松江工业园区污染源调查和松江污水处理厂工程分析, 承担水体及底泥部分指标的分析工作

致 谢

感谢导师陈启明老师三年来给予的指导、关心、信任和鼓励。在整个论文工作中，从选题、文献查阅、方案设计、实验到论文撰写，陈老师倾注了大量的心血。实验过程中，面对实验的茫然，陈老师总会给予及时的鼓励，让我重新积极投入到实验中去。三年来，陈老师不仅传授大量的专业知识，而且还传授文献查阅、绘图、编程等很多实用技能。同时，生活方面，陈老师给予我很多关心和启示，让我终身受益。在陈老师的关心、指导和鼓励下，我度过三年愉快的时光，在此，对陈老师表示最衷心的感谢和敬意。

感谢陈邦林教授对我的学习和科研给予了热情慷慨的指导和帮助。陈教授治学严谨，知识渊博，他的科研方法、思考问题的方式给予我很大的启示，使我受益匪浅。在此致以诚挚的谢意。

感谢韩建成教授、韩庆平副教授、陆维昌副教授、徐承天副教授、马世禹老师，三年中他们在我的学习和生活中给予了无私的指导、帮助和关心。

感谢冯立平老师，在整个论文的实验过程中，冯老师一直给予无私的帮助和关怀，冯老师耐心、细致的指导使我的实验得以顺利进行。

深深的感谢本实验室所有的老师和同学，三年中我们诚挚相处，留下了许多美好的回忆。