

聚合结晶化胶体阵列结构的 压敏光响应性质

黄学光¹, 杨正文¹, 孙竞博¹, 孙丽¹, 李勃², 周济¹

(1. 清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084;

2. 清华大学深圳研究生院新材料研究所, 深圳 518055)

摘要 制备了由单分散聚苯乙烯微球构成的结晶化胶体阵列结构, 并制备了结晶化胶体阵列聚丙烯酰胺水凝胶薄膜. 通过微区反射光谱研究了其光子带隙位置随外加压力的变化规律. 实验结果表明, 该薄膜在垂直表面方向存在光子带隙, 并在一定载荷范围内带隙波长随外加压力呈可逆线性变化.

关键词 光子晶体; 胶体; 单分散; 可调带隙; 压敏

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)04-0834-05

结晶化胶体阵列(Crystalline colloidal arrays, CCAs), 是指当体系中杂质离子浓度很低时, 分散在悬浮剂中的单分散胶体微球会由于双电层重叠导致的排斥力以及重力的作用发生规则排列, 形成具有面心立方或体心立方等点阵的有序化阵列结构^[1,2]. CCA 结构中存在着光子带隙(Photonic bandgaps, PBGs)^[3]. 将 CCA 嵌入聚合物载体中会形成聚合结晶化胶体阵列(Polymer-immobilized crystalline colloidal arrays, PCCAs), PCCA 可用于制备检测体系 pH 值、离子强度等的传感器^[2,4-6].

本文利用离子交换方法制备了由单分散聚苯乙烯(Polystyrene, PS)微球构成的 CCA, 并以丙烯酸胺为单体, *N,N'*-亚甲基双丙烯酸胺为交联剂, 2,2-二乙氧基苯乙酮为引发剂, 通过紫外光引发聚合制备了聚丙烯酰胺 PCCA 水凝胶薄膜, 研究了其光子带隙位置随外加压力变化的规律.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

平均粒径为 160 nm 的 PS 微球按照文献[7]的方法通过乳液聚合制得. 使用三菱 Diaion 离子交换树脂(WK41, PA308)进行离子交换. 选择丙烯酸胺(C_3H_5NO , 纯度 99.9%, Alfa Aesar)为单体, *N,N'*-亚甲基双丙烯酸胺($C_7H_{10}N_2O_2$, 纯度 99%, Alfa Aesar)为交联剂, 2,2-二乙氧基苯乙酮($C_{12}H_{16}O_3$, 纯度 98%, Alfa Aesar)为引发剂制备 PCCA. 将 3.2 g 单体和 0.16 g 交联剂溶解于 4 mL 去离子水中, 加入 120 μ L 引发剂, 振荡均匀后作为光敏剂.

紫外光源 DYMAX CURE SPOT 50(美国 DYMAX 公司, 输出波长为 280 ~ 450 nm, 功率 50 W)用于引发光聚合反应. CCA 的透射光谱使用 UNICAM UV500 紫外-可见分光光度计(美国热电公司)获得. PCCA 薄膜中微球的排列情况用 AFM(Veeco diDimension V 原子力显微镜, 美国维易科精密仪器公司)和 SEM(FEI QUANTA 200F 扫描电镜, 荷兰 FEI 公司)表征. 在保持湿润的情况下, PCCA 薄膜的光学显片使用 Carl Zeiss Imager Z1m 光学显微镜(德国卡尔蔡司公司)获得, 其反射光谱通过 Ocean Optic USB2000 光纤光谱仪(美国海洋光学公司)获得.

1.2 实验过程

通过干燥法测得乳液中微球的固含量, 换算可以得到体积分数约为 9.0%. CCA160 按文献[8]方

收稿日期: 2009-05-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50572043, 50621201 和 10774087)资助.

联系人简介: 周济, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光子带隙材料、信息功能陶瓷、纳米光电材料和超常电磁介质研究.

E-mail: zhouji@mail.tsinghua.edu.cn

法制备. 取 1 mL CCA160 乳液, 加入 0.2 mL 光敏剂及少量离子交换树脂, 充分振荡至乳液再次呈现虹彩反光. 滤除树脂后将适量混合乳液注入尺寸为 25 mm × 10 mm × 1 mm 的玻璃盒子中, 用紫外光照射 5 min 以进行聚合反应. 取出 PCCA 凝胶薄膜(记为 PCCA160), 用去离子水洗去未聚合的反应物后, 浸入到去离子水中待用. 为考察 PCCA160 薄膜的光子带隙位置随外加压力的变化规律, 将 1 mm 厚的 PCCA160 薄膜放在两片载玻片间, 置于光学显微镜的载物台上, 用砝码向样品施加压力, 并通过光纤光谱仪测量反射光谱(装置示意图 1). 加载过程中载重量变化如表 1 所示.

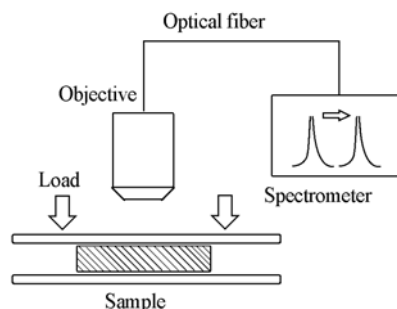


Fig. 1 Scheme of the investigation on the relation between the PBG of PCCA film and external pressure

Table 1 Load (for Nos. a—h) and unload (for Nos. i—o) weight

No.	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o
Weight/g	0	20	40	60	80	100	120	140	120	100	80	60	40	20	0

2 结果与讨论

2.1 PCCA 薄膜中微球的排列

离子交换后乳液的离子强度显著降低, 杂质离子的屏蔽作用减弱, 微球间双电层发生重叠导致电荷排斥作用增强. 在此作用下, 微球发生有序排列形成 CCA, 乳液由乳白色变为虹彩反光. 图 2 是 CCA160 的透射光谱, 可见该乳液的光子带隙位置在 630 nm 左右; 带隙处透过率接近 0, 表明 CCA160 微球阵列的有序性很高. 向 CCA160 中加入光敏剂后, 微球由于局部体积分数下降及介电环境改变而变得无序, 乳液外观也由虹彩反光变回乳白色. 但由于光敏剂的成分都是非电解质, 对 CCA 的离子强度和微球排列影响不大. 加入少量离子交换树脂并经过短时间振荡后, 混合乳液重新呈现虹彩反光. 光引发聚合反应后, 湿润的 PCCA160 薄膜仍具有鲜艳的彩色反光, 并随观察角度不同而发生变化(见图 3).

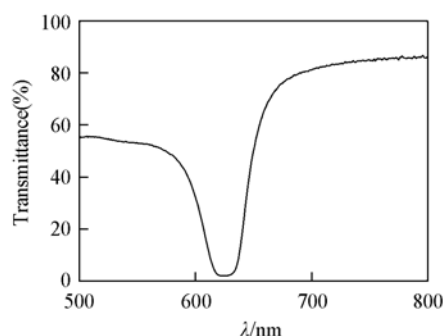


Fig. 2 Transmittance spectrum of CCA160 suspension

由于该凝胶薄膜厚度较大并含有较多水分, 在干燥后会发生严重的翘曲并变脆, 不利于 SEM 和 AFM 的观察. 为了对 PCCA 薄膜中微球的排列结构进行表征, 制备了厚度约为 160 μm 的 PCCA160 薄膜. 这些薄膜在湿润时也具有虹彩反光, 但由于聚合物基体与 PS 微球的折射率相近, 随着水分的挥发, 薄膜逐渐变为透明. 图 4 为厚 160 μm 的干燥 PCCA160 薄膜表面的 SEM 和 AFM 图像. 由图 4 可见, 光引发聚合反应后 CCA 乳液中微球的有序结构并未受到明显影响. 在干凝胶薄膜中, PS160 微球仍排列为面心立方点阵结构, 且其(111)晶面平行于薄膜表面. 薄膜中微球间并不相互接触, 在 3 个相邻微球的空隙处可以看到处于内层的微球. 由图 4(C)可以看出, PCCA160 干凝胶薄膜表面并不平坦, 这可能是由于玻璃表面不平以及干燥过程中薄膜收缩不均匀造成的. 图 4(D)给出了图 4(B)中划线处的截面图, 可见 PCCA160 薄膜中微球间距均匀, 约为 358 nm. 由于在干燥过程中 PCCA160 薄膜会由于水分的流失而发生收缩, 该值并不等于湿润 PCCA160 薄膜中的微球间距.

2.2 PCCA160 薄膜光子带隙随外加压力的变化规律

图 5 为不同载荷情况下 PCCA160 凝胶薄膜上同一区域的光学照片. 由图 5 可见, 在外加压力增大时, 样品由红色逐渐变为绿色[见图 5(A) ~ (H)]; 在外加压力减小时又逐渐变回红色[见图 5(I) ~

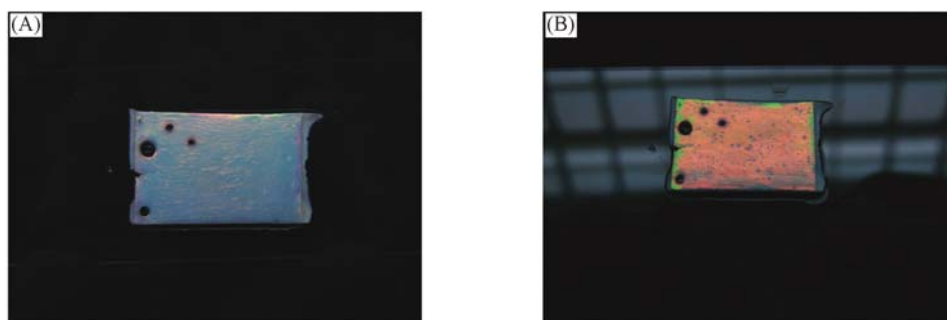


Fig. 3 Optical images of wet PCCA160 film

(A) Top-view; (B) lateral-view.

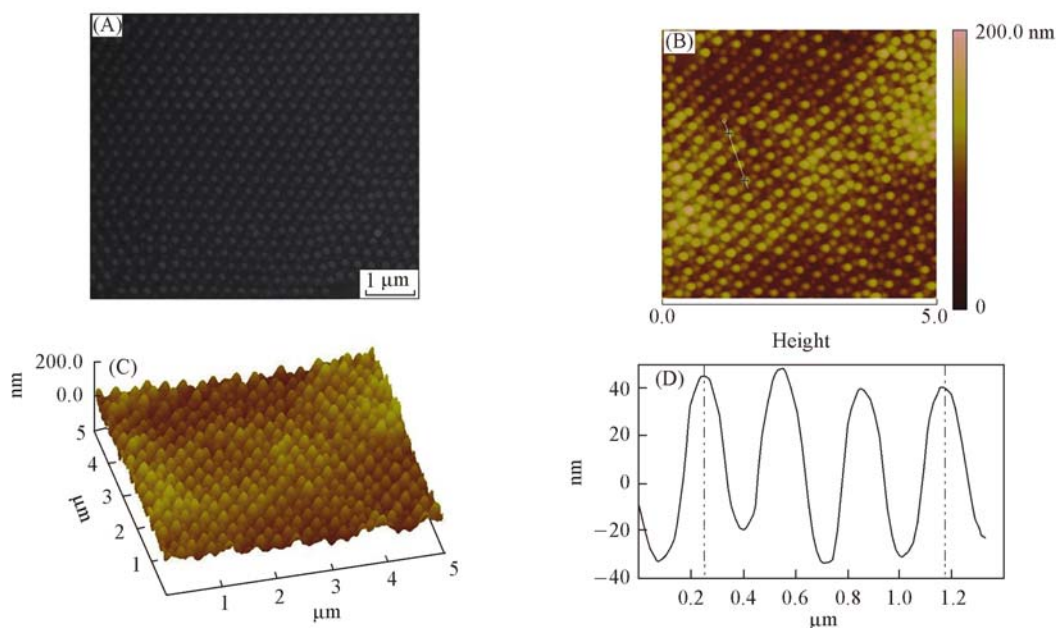


Fig. 4 Surface microstructure of dry PCCA160 film

(A) SEM image; (B) AFM image; (C) surface AFM image; (D) cross-sectional image.

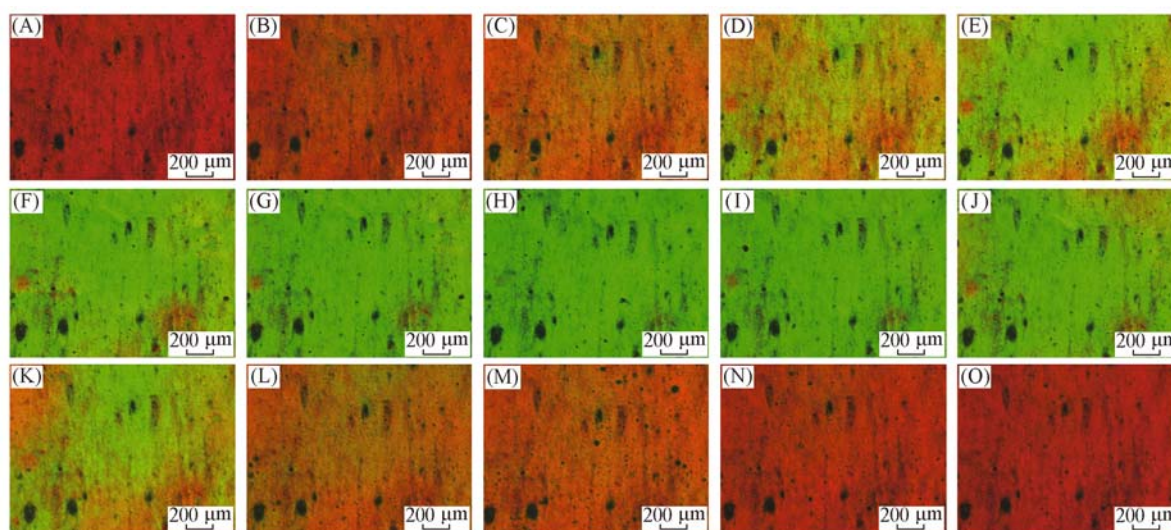


Fig. 5 Optical images of wet PCCA160 film under different load weights

(A)—(O) are corresponding to the Nos. a—o in Table 1.

(O)]. 这是因为在一定范围的外加压力作用下, PCCA160 薄膜的厚度减小, 其中微球点阵的(111)晶面间距变小, 光子带隙波长变短, 导致其反射光的波长也变短; 当外加压力减小时, 由于凝胶薄膜具

有一定弹性, 薄膜厚度回复, 微球点阵(111)晶面间距增大, 导致光子带隙和反射光波长变长. PCCA160 凝胶薄膜中存在较多空洞(即图 5 中黑色斑点), 在外加压力作用下薄膜不同位置的变色情况也不均匀, 这均是由于局部聚合反应不均匀导致薄膜致密度不一致, 以及施加载荷不严格对称造成的.

图 6 为不同载荷情况下 PCCA160 薄膜的反射光谱. 由图 6 可见, 在加载过程中, 随着载荷量的提高, 样品的反射峰发生蓝移, 同时峰强降低, 峰宽变大. 这可能是由于载荷增大, 凝胶薄膜中微球阵列的有序性降低导致光子带隙性质劣化造成的. 卸载过程中反射光谱的变化趋势与加载过程相反. 值得

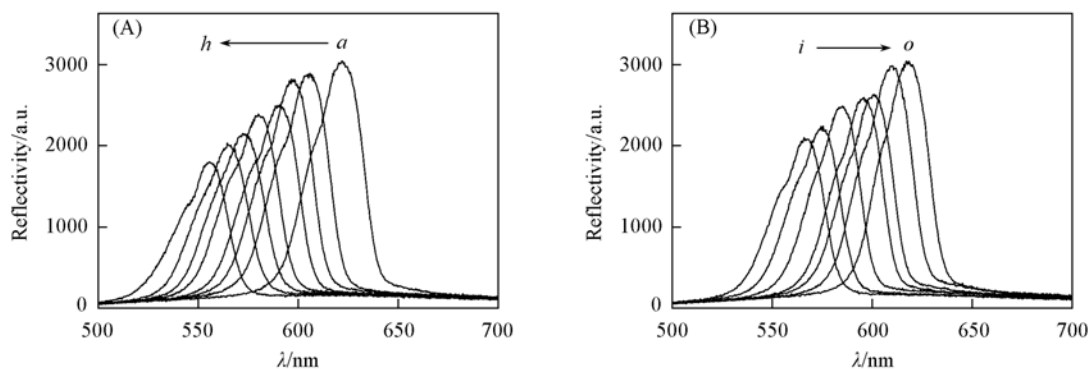


Fig. 6 Reflection spectra of wet PCCA160 film under different load weights(A) and unload weights(B)

The labels *a—o* are corresponding to Nos. *a—o* in Table 1.

指出的是, 在实验过程中, 样品颜色对外加压力非常敏感, 其反射光谱对载荷量改变的响应时间很短.

图 7 示出了 PCCA160 薄膜反射峰波长与载荷量的关系. 由图 7 可见, 在加载和卸载过程中, 反射峰波长与载荷量基本呈线性关系; 相同载荷下反射峰波长具有很好的一致性. 这表明实验条件下凝胶薄膜处于弹性形变范围内. 实验中还发现在超过某一限度后, 继续提高载荷量不能再引起光谱中反射峰波长的明显变化. 这表明此时凝胶薄膜的形变已趋饱和, 不再显示压敏光响应行为.

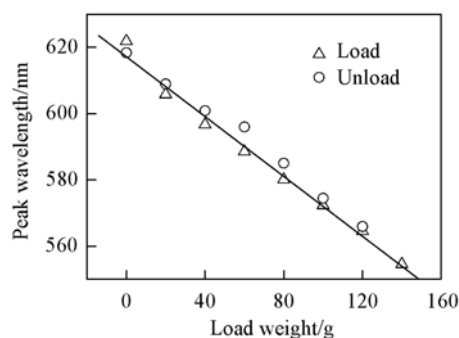


Fig. 7 Relation between reflective peak wavelength of wet PCCA160 film and load weights

3 结 论

利用离子交换方法制备了由平均直径为 160 nm 的单分散聚苯乙烯微球构成的结晶化胶体阵列结构(CCA), 并以丙烯酰胺为单体, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 2,2-二乙氧基苯乙酮为引发剂, 通过紫外光引发聚合制备了结晶化胶体阵列聚丙烯酰胺水凝胶薄膜(PCCA). 实验结果表明, 胶体微球在 PCCA 凝胶薄膜中具有面心立方点阵结构, 其(111)晶面平行于薄膜表面, 并在垂直于薄膜表面的方向上存在光子带隙结构; 在一定载荷范围内, PCCA 凝胶薄膜的光子带隙波长会随外加压力呈可逆线性变化. 这种凝胶薄膜可以用作可调带隙的光子晶体, 在光学传感器和光子带隙材料等领域有广阔的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Pieranski P. . Contemp. Phys. [J], 1983, **24**(1): 25—73
- [2] Holtz J. H. , Asher S. A. . Nature[J], 1997, **389**(6653): 829—832
- [3] Xia Y. N. , Gates B. , Yin Y. , *et al.* . Adv. Mater[J], 2000, **12**(10): 693—713
- [4] Lee K. , Asher S. A. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**(39): 9534—9537
- [5] DAI Ye(戴晔), BAO Hua(包华), LIN Jia-Ping(林嘉平), *et al.* . Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2006, **64**(22): 2275—2280
- [6] ZHENG Da(郑达), SUN Li-Guo(孙立国), XIE Zhuo-Ying(谢卓颖), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)

[J], 2008, 29(3): 618—622

[7] Woods M. E., Dodge J. S., Krieger I. M., *et al.*. J. Paint. Tech. [J], 1968, 40(527): 541—548

[8] HUANG Xue-Guang(黄学光), YANG Zheng-Wen(杨正文), SUN Li(孙丽), *et al.*. Chinese Science Bulletin(科学通报) [J], 2008, 53(21): 2587—2591

Stress-sensitive Optical Properties of Polymer-immobilized Crystalline Colloidal Array Films

HUANG Xue-Guang¹, YANG Zheng-Wen¹, SUN Jing-Bo¹, SUN Li¹, LI Bo², ZHOU Ji^{1*}

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Advanced Materials Institute, Shenzhen Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract Polymer-immobilized crystalline colloidal array (PCCA) films composed of polyacrylamide were fabricated by photoinitiated polymerization based on crystalline colloidal arrays composed of monodisperse polystyrene (PS) particles. The stress-sensitive optical property of PCCA film was investigated by micro-region reflectivity spectrometer under a series of loads. It was revealed that an acute peak can be found in the reflectivity spectrum of PCCA film, which was corresponding to the photonic bandgap of the film, and the midgap wavelength shifted approximately linearly and reversibly with load.

Keywords Photonic crystal; Colloid; Monodisperse; Tunable bandgap; Stress-sensitive

(Ed.: S, I)

第七届全国高聚物分子与结构表征学术讨论会

由中国化学会高分子学科委员会主办, 华东师范大学承办的“第七届全国高聚物分子与结构表征学术讨论会”, 定于2010年10月11~14日在上海举行。来自全国各地的专家将共同研讨高聚物表征领域中关注的课题, 热诚欢迎全国高分子同行踊跃参加。

1. 会议主题

大分子结构表征; 高分子溶液、溶胶及凝胶; 高分子表面与界面; 高聚物结构性能关系。

2. 会议征文要求

凡内容符合主题范围有创新性的论文, 均可应征; 作者先提交论文摘要(包括英文摘要, 不超过2页), 统一采用A4纸规格。版芯宽150 mm, 高230 mm, 行距适中; 论文摘要请注明会议主题代码, 于2010年8月1日前, 通过网络上传; 论文摘要经评审录用, 论文录用通知将于2010年8月20日前发出。论文被录用的代表, 请交纳会议注册费和论文发表费。

3. 会议费用(请注意第二轮通知)

会议注册费1300元/人, 学生(凭学生证)800元/人。论文摘要印刷费100元/篇(A4两页以内)。

4. 会议其它事项

本次会议特设优秀海报奖, 用于鼓励研究生的优秀工作。部分优秀论文将有机会在《高分子通报》上发表, 请各位同行投稿时注意网上的选项。论文登记、人员预注册和住宿登记全部采用网络登录的方式进行(请登录中国聚合物网, <http://www.polymer.cn/polymer2010>); 对不便使用网络登录者, 可下载注册表、填写后寄到会议秘书组。

5. 会议联系方式

地址: 上海市中山北路3663号华东师范大学物理系“第七届全国高聚物分子与结构表征学术讨论会”秘书组, 邮编: 200062

电话: 021-62233281, 传真: 021-62233281, E-mail: polymer2010@gmail.com

会议网址: 中国聚合物网(<http://www.polymer.cn/polymer2010>)