

·研究简报·

聚苯乙烯乳胶球三维有序体的制备及其显微形貌表征*

张辉^{1**} 朱红¹ 唐清²

(¹ 北京交通大学理学院 北京 100044)

(² 中国科学院过程工程研究所新材料组 北京 100080)

关键词 聚苯乙烯乳胶球, 三维有序体, 制备, 显微形貌表征, 光子晶体

单分散亚微米胶体球的三维有序体, 由于其在可见光波长范围内, 具有优异的长程周期性, 因而成为很有前途的三维光带隙材料(光子晶体)之一^[1-4]. 应用单分散胶体球的自有序法, 近年来一些研究小组已经制备出了可见光波段的光子晶体^[5-8], 并研究了它们的光子效应. 这些光子晶体包括 SiO₂ 光子晶体(人工 Opal)和聚苯乙烯光子晶体及其它材料的光子晶体(如 TiO₂^[9]、金属^[11]等). SiO₂ 光子晶体通过光学透射谱测试和显微形貌观测两方面均证实了其结构为类面心立方(FCC)型 SiO₂ 球的密堆积^[10,11]; 而聚苯乙烯光子晶体的三维有序膜, 只进行光学测试还不能说明它的堆积结构特征, 所以聚苯乙烯球的密堆积方式尚不十分清楚.

理论研究已经表明^[12], 反 FCC 结构是一类更适合产生全光子带隙的结构之一, 这种结构由低介电常数的球在高介电常数的背景材料中密堆积构成, 小球可以是空气球, 在空气球周围是相互连通的高介电常数的背景材料. 计算表明, 当折射率之比大于 2.8、高折射率材料的填充比在 0.2 ~ 0.3 时, 反 FCC 结构就会拥有全带隙^[13,14]. 目前, 密堆体的反结构已被不同的研究组制备出来^[7,8,15,16]. 聚苯乙烯球的三维有序体是制备这种反结构的模板材料之一, 模板孔隙常用 TiO₂ 或聚合物等材料来填充. 对于这种反密堆结构光子晶体, 目前存在的问题是(1)其结构是否是反 FCC 结构;(2)高折射率材料的填充分数依然较低. 反结构的堆积类型是由模板结构决定的, 为了确定反结构的密堆积类型, 就需要分析模板的密堆积方式.

本实验使用自制的单分散性较好的聚苯乙烯乳胶球, 制备出了高有序性的聚苯乙烯类晶模板材料, 并对其堆积结构进行了显微形貌表征, 证实了其密堆积方式倾向于类 FCC 型结构.

1 模具的制备

将 $\phi 20$ mm、H50 mm 的玻璃管, 与一块浮法玻璃片用氰基丙烯酸盐粘结剂粘结起来. 玻璃管的直径足够大, 可以消除粒子堆积过程中的边界效应.

2 聚苯乙烯乳胶球三维有序体的制备

采用种子乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯乳液^[17], 所用乳化剂为阴离子型乳化剂, 聚苯乙烯小球制备完成后未经水洗涤, 因此小球表面带有负电荷. 本实验制备的微球粒径为 250 nm, 相对标准偏差小于 5%. 图 1 为制得的乳胶球的 TEM 像, 从该图中可以看出, 乳胶球的尺寸偏差较小, 单分散性较好, 这为三维高有序体的制备奠定了基础. 将上述制备的单分散聚苯乙烯乳胶球乳液(体积分数为 4%, 该体积分数由质量分数折算得到)注入到模具中, 然后在室温下将模具置于平稳、干净处静放, 随着水的缓慢蒸发, 胶体浓度逐渐增大, 单分散聚苯乙烯乳胶球由于静电排斥作用自组织成有序晶格. 样品的乳胶球间依靠范德华力相连接. 本实验制得的样品厚度约 0.3 mm, 在白光照射下, 样品呈现均一的颜色, 初步可以判定样品具有较高的有序性.

3 电镜观测

使用 Hitachi H-8100 TEM 进行聚苯乙烯乳胶球的尺寸及形貌检测; 使用 Hitachi S-4300 SEM 进行聚苯乙烯乳胶球三维有序体的显微形貌观测.

* 2004-04-21 收稿, 2004-07-14 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59974026); 北京交通大学论文基金资助项目(基金号 PD262);

** 通讯联系人

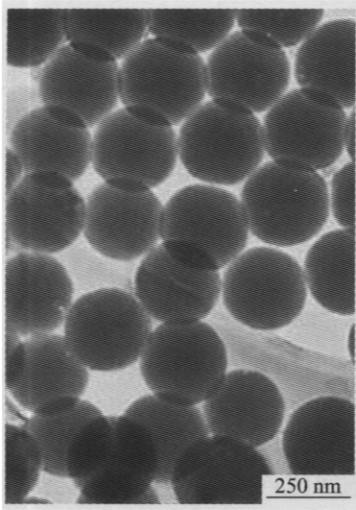


Fig. 1 TEM image of "homemade" polystyrene spheres with a diameter of 250 nm

The standard deviation of the sphere diameter is less than 5%.

4 单分散乳胶球的堆积方式

已经证实,依据体系中固相的体积充分数的不同,聚苯乙烯胶体晶体的结构分为体心立方(BCC)和面心立方(FCC)两种^[18,19].随着胶体晶体间溶剂的蒸发,聚苯乙烯乳胶球的类晶堆积逐渐转变为固态,体积充分数逐渐过渡到 74% (根据晶体结构理论,等径球体的最紧密堆积的空间占有率为 0.7404).要弄清楚水分移走后保留的结构,聚苯乙烯乳胶球的三维密堆积类型是决定聚苯乙烯光子晶体及其反结构的光带隙效果的必要条件.

聚苯乙烯乳胶体在向固态转变过程中,乳胶球所受到的浮力和库仑力变得越来越小,当缓慢蒸发时,聚苯乙烯乳胶球晶化可看成硬球的堆积.众所周知,硬球的完美堆积方式有两种,即 ABAB...型和 ABCABC...型.前者形成六角密堆(HCP)结构,后者形成面心立方(FCC)结构.两者都有相同的填充比和最近的近邻.聚苯乙烯乳胶球可能的堆积方式有:FCC 结构、HCP 结构、或这两种结构的混合结构以及随机堆积.Míguez 等^[10]通过对人工 opal 内部显微形貌的实验观测,证实了单分散 SiO₂ 球在水溶液中自有序后,干燥的结果为类 FCC 型晶体结构.本实验通过对聚苯乙烯乳胶球三维有序体的显微形貌表征,证实了该密堆积体同样倾向于类 FCC 型结构.

5 聚苯乙烯乳胶球三维有序体的显微形貌表征

图 2 是样品上表面的 SEM 像.其中的三角形排列对应的或者是 FCC 结构的(111)面,或者是

HCP 结构的(001)面.为了确定其真实的堆积方式,必须研究其内部的排列,这可以通过对样品断面形貌的观测来实现.图 3 是样品断面的形貌像.观察到了两种排列方式,这两种类型的排列只能与 FCC 结构相匹配.在图 3(a)中,能够清楚地观察到球形颗粒的正方形排列,它只能对应于 FCC 结构的{100}面,在 HCP 结构中没有这样的排列面存在.图 3(b)则显示了内部{111}型面的部分,它们在形貌上等同于生长面,但取向与生长面不同,其取向与生长面取向夹角为 70.5°,HCP 结构的的面不可能提供这样的堆积.

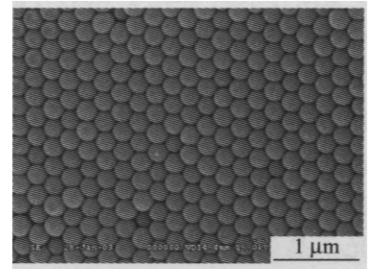


Fig. 2 SEM image of the top surface of a sample

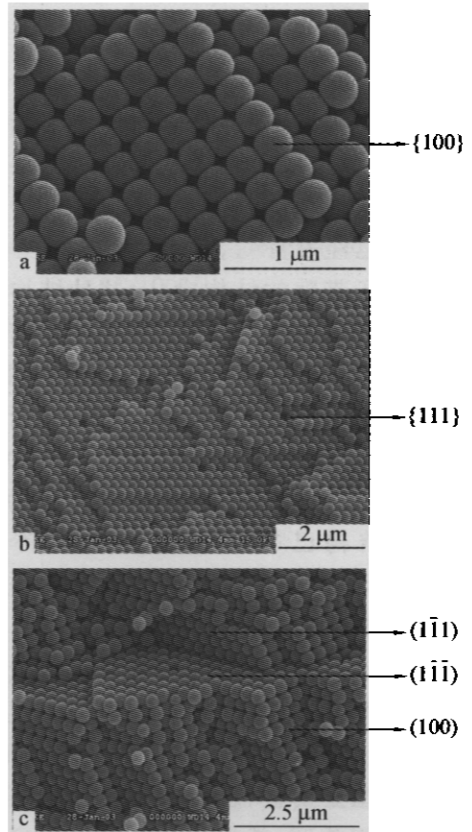


Fig. 3 SEM images of the lateral parts observed in a cleaved edge(a ~ c)

为了进一步研究样品中的不同晶面,本实验

观察了断面中不同类型的台阶,一个典型的结果如图 3(c)所示.在该图中能够同时看到几个不同的晶面.还可看到类 FCC 结构中两个 {111} 面与一个 {100} 面形成的台阶.

本实验观察到在上表面和断面处都存在着大的有序区.图 4(a)是正方形排列,即 {100} 面在低倍下的长程有序图像,在整个图像内及图像外,都保持着这种一致的有序性,高达上百微米.也可以看到不同的 {100} 层面是如何以交叠的方式堆积起来的(图 3a 也是如此),这又是类 FCC 型有序堆积的一个例证.图 4(b)则显示了内部大的 {111} 型排列区图像,在该图中能够看到不同的排列层.同时也能够看到将不同层连接起来的坡面,它们或者是 {100} 型面,或者是 {111} 型面.而在一个随机堆积中没有这样的规则排布.在该类晶体中,也存在着类似普通凝聚态晶体中的位错和空隙.综合图 3 ~ 图 4,说明堆积体侧面已经形成有序排列.为验证上述观测的结果,对不同样品的不同断面进行了 SEM 观测,其结果都是类 FCC 结构的或者属于 {111} 面族的六角密排面,或者属于 {100} 面族的正方形排列,没有看到任何长方形排列,即一个球在中心位置,四个球在顶角位置的典型的 HCP 结构.

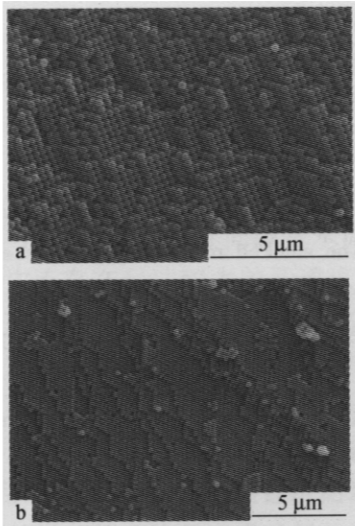


Fig. 4 SEM images of large internal (a) {100} type and (b) {111} type domains

另外,对于具有类 FCC 型堆积结构的有序体,可能的断裂面易发生在截取得到的八面体的边界面上^[11],如图 5(a)所示.在这个八面体中,有八个六边形面和六个正方形面,它们分别对应着

以下面族, $(111), (\bar{1}\bar{1}\bar{1})\dots$ 和 $(100), (010)\dots$. 在两个相邻的 {111} 面之间和相邻的 {111} 面与 {100} 面之间夹角分别为 110° 和 126° . 在类 FCC 结构中,每个晶格点都连接着两个不同的 {111} 面和一个 {100} 面.在观测断面的所有 SEM 像中,这个关系都能被满足,如图 5(b)所示.这是判定类 FCC 型晶格结构最直接的证据^[11].另外,可以看到,在类 FCC 结构中,正方形排列面中的球间孔隙大于六角形排列面中的球间孔隙,如果以这种结构的有序体作为模板材料,当注入填充材料时,从正方形排列面的一侧来进行操作,填充分数将会提高(如图 5 中箭头所指方向).

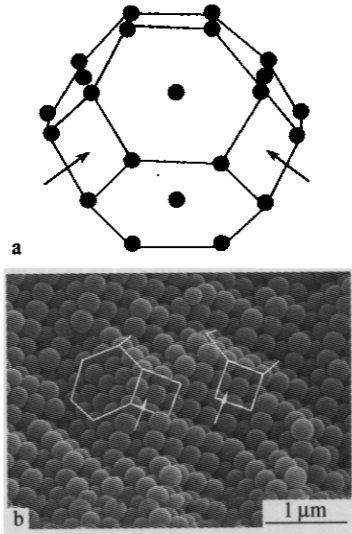


Fig. 5 (a) a truncated octahedron shows the possible boundaries of a FCC crystal, spheres are located at the corners and the center of every hexagon; (b) image of typical boundaries of the cleaved facets part of the truncated octahedron was plotted for describing the boundaries relationship indicated by (a)

本实验使用自制的聚苯乙烯乳胶球,在室温干燥的条件下,制备出了高有序性的聚苯乙烯类晶模板材料,并从显微形貌观察的角度,清楚地证明了该有序体结构倾向于类 FCC 型密堆积.这一结果对使用聚苯乙烯乳胶球有序体为模板所制备的反结构具有重要意义.它表明,这种聚苯乙烯乳胶球有序体的反结构也应该倾向于反 FCC 型结构,如果当这种反结构的填充材料为高介电常数的材料时,就有望制备出全带隙的光子晶体材料.

致谢 感谢牛忠伟博士、李丹老师对本研究工作所给予的帮助.

REFERENCES

- 1 Xu L B, Tung L D, Spinu L, Zakhidov A A, Baughman R H, Wiley J B. *Adv Mater*, 2003, 15(18): 1562 ~ 1564
- 2 Zhang H, Zhou Z, Yang B, Gao M Y. *J Phys Chem B*, 2003, 107(1): 8 ~ 13
- 3 Yan Weidong(阎卫东), Li Dan(李丹), Rong Jianhua(荣建华), Yang Zhengzhong(杨振忠). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2002, 23(2): 330 ~ 332
- 4 Im S H, Park O O. *Langmuir*, 2002, 18(25): 9642 ~ 9646
- 5 Holland B T, Blanford C F, Stein A. *Science*, 1998, 281: 538 ~ 540
- 6 Subramania G, Constant K, Biswas R, Sigalas M M, Ho K M. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(26): 3933 ~ 3935
- 7 Ni P G, Dong P, Cheng B Y, Li X Y, Zhang D Z. *Adv Mater*, 2001, 13(6): 437 ~ 441
- 8 Yang Z Z, Rong J H, Li D. *Chinese J Polymer Sci*, 2003, 21(2): 175 ~ 180
- 9 Jiang X, Herricks T, Xia Y. *Adv Mater*, 2003, 15(14): 1205 ~ 1209
- 10 Miguez H, Meseguer F, López C, Mifsud A, Moya J S, Vázquez L. *Langmuir*, 1997, 13: 6009 ~ 6011
- 11 Cheng B Y, Ni P G, Jin C J, Li Z L, Zhang D Z, Dong P, Guo X C. *Optics Communication*, 1999, 170: 41 ~ 46
- 12 Busch K, John S. *Phys Rev E*, 1998, 58: 3896 ~ 3908
- 13 Velev O D, Jede T A, Lobo R F, Lenhoff A M. *Nature*, 1997, 389: 447 ~ 448
- 14 Biswas R, Sigalas M M, Subramania G, Soukoulis C M, Ho K M. *Phys Rev B*, 2000, 61: 4549 ~ 4553
- 15 Wijnhoven J E G J, Vos W L. *Science*, 1998, 281(5378): 802 ~ 804
- 16 Subramania G, Constant K, Biswas R, Sigalas M M, Ho K M. *Synth Met*, 2001, 116: 445 ~ 448
- 17 Yang Zhengzhong(杨振忠), Qi Kai(齐凯), Liu Zhengping(刘正平), Wang Lijun(王利军), Zhao Delu(赵得禄). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (3): 364 ~ 367
- 18 Vos W L, Sprik R, Van Blaaderen A, Imhof A, Lagendijk A, Wegdam G H. *Phys Rev B*, 1996, 53: 16231 ~ 16235
- 19 Mei D B, Liu H G, Cheng B Y, Li Z L, Zhang D Z, Dong P. *Phys Rev B*, 1998, 58: 35 ~ 38

PREPARATION AND MICROSCOPY CHARACTERIZATION OF 3D ORDERED STRUCTURE OF POLYSTYRENE LATEX

ZHANG Hui¹, ZHU Hong¹, TANG Qing²

(¹ School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044)

(² Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A three-dimensional (3D) ordered structure was achieved by self-organization of monodisperse polystyrene latex about 250 nm in diameter after being ambient dried. The stacked morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM) observation. It is shown that the face-centered cubic (FCC) phase dominantly exists. This finding presents a potential template for preparing an inverse FCC structure as a photonic crystal of full band gap if the index contrast is higher than 2.8.

Key words Polystyrene latex spheres, 3D ordered structure, Preparation, Microscopy characterization, Photonic crystal