

P(St-AM)核壳聚合物微球的制备及其光子晶体膜*

张玉琦** 马荣延 魏清渤 宋延卫 王 俏

(延安大学化学与化工学院 延安 716000)

摘 要 采用一步乳液聚合法,调节引发剂用量,制备了不同粒径的具有核壳结构的功能性聚(苯乙烯-丙烯酸酰胺)乳胶微球.用透射电子显微镜表征了乳胶微球的核壳结构和粒径,所制微球的粒径分别为195,217,234和255 nm.用红外光谱对微球的化学成分进行了表征,证实聚丙烯酰胺已包覆在聚苯乙烯外层.通过竖直沉积自组合法制备了聚合物微球的光子晶体薄膜.扫描电子显微镜表征了所制光子晶体膜的表面形貌,反射和透射光谱表征了光子禁带.结果表明,聚合物微球以面心立方紧密堆积,其(111)面与基底平行;微球粒径不同,光子晶体的光子禁带不同.制备了不同光子禁带的光子晶体,禁带分别位于473,515,574和630 nm,相应的薄膜分别呈蓝色、绿色、黄色和红色,对于光子晶体的拓展和应用具有重要的意义.

关键词 乳液聚合,核壳结构,聚合物微球,竖直沉积自组合法,光子晶体

光子晶体是一种电介质材料周期性排列,折射率周期性变化产生布拉格衍射,衍射波长内的光不能透过此晶体而会被反射,具有光子禁带的特性^[1,2].光子晶体在智能材料、化学及生物传感器、新型光学器件及信息存储材料等方面具有广阔的应用前景^[3~6].目前,单分散胶体微球乳液的自组装特性已成为构造光子晶体的最简单易行的方法,其中竖直沉积自组合法由于工艺简单、制备的晶体质量高、制备周期短、厚度可控等特点,是目前制备光子晶体广泛采用的方法^[7,8].常用的单分散胶体微球有二氧化硅(SiO₂)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及一些共聚物胶体微球^[7~12].中国科学院化学研究所宋延林研究组^[9~12]通过乳液聚合制备得到具有硬而疏水的聚苯乙烯核-软而亲水的聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯酸壳的聚合物乳胶粒,将这些具有特殊核-壳结构乳胶粒组装制备聚合物光子晶体,得到了具有特殊浸润性的聚合物光子晶体膜,并实现了对湿度、pH等外界化学环境的简便检测.而制备这些带有功能基团的共聚物微球方法复杂,本文通过对形成光子晶体组装单元的单分散乳胶粒表面功能团及核壳结构进行设计,采用简单的一步乳液聚合法,制备了二元共聚的微球表面带有酰胺基团的不同粒径的聚(苯乙烯-丙烯酸酰胺)(简称为P(St-AM))核壳微球,并采用竖直沉积法制备

了具有不同光子禁带、呈现不同色彩的光子晶体薄膜.由于聚丙烯酰胺对外界环境如水汽、挥发性有机溶剂等的响应性质,使所制薄膜在化学传感器的制备等方面具有潜在的应用.此外,微球表面带有酰胺基团,可在表面组装其它功能分子,从而可以扩展光子晶体薄膜的应用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯(St),天津市天力化学试剂有限公司,分析纯,经减压蒸馏后使用;丙烯酸酰胺(AM),天津市科密欧化学试剂开发中心,分析纯,经丙酮重结晶后使用;过硫酸铵(APS),上海桃浦化工厂,化学纯,经水重结晶后使用;氯化钠(NaCl),天津市化学试剂六厂,分析纯,直接使用;碳酸氢钠(NaHCO₃),上海试剂一厂,分析纯,直接使用;油酸钠,上海试剂一厂,化学纯,直接使用.

恒温恒湿箱(LHS-100CL,上海一恒科技有限公司);透射电子显微镜(TEM,日立H800,日本),加速电压为200 kV;傅里叶变换红外光谱仪(IR,岛津Prestige-21型,日本);场发射扫描电子显微镜(SEM,JEOL,JSM-6700,日本),样品经喷金处理;紫外-可见光谱仪(日立U-4100,日本).

1.2 P(St-AM)核壳聚合物微球的制备

100 mL三口瓶中加入0.2 g NaHCO₃,0.02 g

* 2011-10-17 收稿,2011-11-21 修稿;国家自然科学基金(基金号21103146)和陕西省教育厅专项研究计划(项目号11JK0587)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yqzhang@iccas.ac.cn

NaCl, 96 g H_2O 溶解; 然后加入 20 g 苯乙烯和 0.03 g 油酸钠, 在 300 r/min 转速下搅拌 0.5 h, 使溶液中形成大量胶束, 再一次性加入 1.0 g 丙烯酰胺(先溶于 2 g 水中), 搅拌 0.5 h; 通氮气 0.5 h, 将三口烧瓶置于恒温水浴中, 升温至 60℃ 时加入一定量的引发剂过硫酸铵(用 2 g 水溶解), 升温至 80℃ 反应 8 h 后停止, 即得 P(St-AM) 聚合物微球的乳液. 通过调节引发剂的用量, 制备了粒径分别为 195, 217, 234 和 255 nm 的 P(St-AM) 乳胶微球^[13-15].

1.3 P(St-AM) 光子晶体膜的制备

采用垂直沉积法于恒温恒湿条件下在玻璃基底上 P(St-AM) 乳胶微球自组装成膜^[13-15]. 玻璃片在铬酸洗液中超声清洗, 蒸馏水冲洗干净后垂直放置于装有浓度约为 0.2 wt% 的不同粒径的单分散 P(St-AM) 水乳液的小瓶中, 在恒温恒湿箱中于 80℃、湿度 80% 的条件下自组装成膜约 48 h, 即得到颜色分别为蓝色、绿色、黄色和红色的光子晶体薄膜.

2 结果与讨论

2.1 P(St-AM) 微球的制备及表征

采用一步乳液聚合方法制备了 P(St-AM) 核壳微球, 得到的乳胶液为乳白色, 粒径均匀, 单分散性好, 通过调节引发剂过硫酸铵的用量, 可以制备不同粒径的乳胶微球. 此乳胶微球具有核壳结构, 由于共聚物单体的极性不同, 内层为具有疏水性质的聚苯乙烯核, 外层为亲水性质的聚丙烯酰胺(PAM)壳. 这是由于疏水的苯乙烯单体集中在乳化剂形成的胶束内, 而亲水的丙烯酰胺单体在外层, 引发作用下进行聚合, 同时在核壳之间的过渡层苯乙烯和丙烯酰胺发生接枝反应, 形成接枝共聚物, 正是这些共聚物单体亲水性的不同导致形成具有核壳结构的乳胶微球. 微球外层为 PAM, 带有功能性基团酰胺基, 其结构示意图如图 1 所示.

用透射电子显微镜对所制共聚物微球的结构和粒径进行了观察. 所制乳液样品稀释到一定浓度后充分超声分散, 再滴涂在覆盖碳膜的铜网上, 并室温干燥得到电镜观察样品. 透射电镜结果表明, 所制聚合物微球的粒径分别为 195, 217, 234 和 255 nm. 在单体、乳化剂等其它条件不变的情况下, 引发剂用量增大, 微球的粒径减小. 其中粒径为 217 和 255 nm 的 P(St-AM) 微球透射电镜照

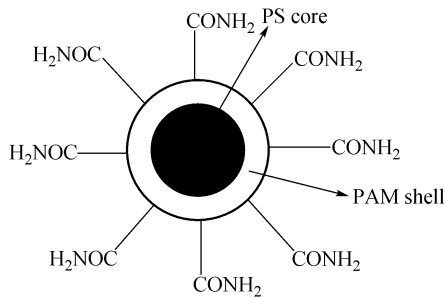


Fig. 1 The structural scheme of the core-shell latex sphere of P(St-AM)

片如图 2 所示. 可以看出, P(St-AM) 微球粒径均匀, 图中黑色区域为 PS 核, 灰色区域为 PAM 壳, 壳的厚度分别约为 33 和 16 nm.

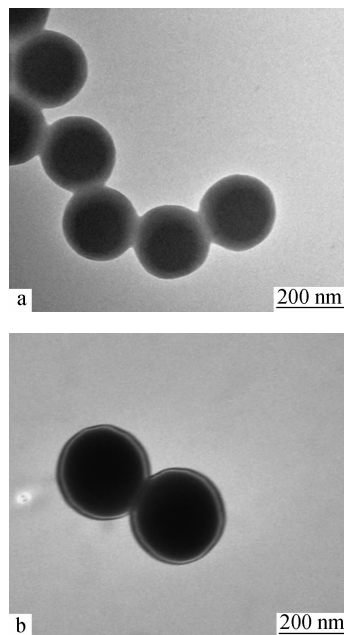


Fig. 2 The TEM images of core-shell latex spheres of P(St-AM) with diameters of 217 nm (a) and 255 nm (b)

通过图 2 可知, 在合成的 P(St-AM) 核壳微球的表面应该具有活性基团— $CONH_2$. 为了证实所合成的共聚物微球是否包覆了 PAM, 将合成的 P(St-AM) 乳液蒸干得其粉末, 用红外光谱进行表征, 并与 PS 以及 PAM 的红外光谱进行对比, 其结果如图 3 所示.

从 PAM 的红外谱图可以看出, 3358, 3189 cm^{-1} 处对应— $CONH_2$ 中 N—H 的伸缩振动特征峰, 1672 cm^{-1} 处对应酰胺键中 C=O 的伸缩振动特征峰; 从 PS 的红外谱图可以看出, 3024 cm^{-1} 为不饱和的 C—H 伸缩振动峰, 2921, 2855 cm^{-1} 为饱和的 C—H 伸缩振动峰, 1452, 1490 和 1601 cm^{-1} 为苯环的呼吸振动峰; 从合成的 P(St-AM)

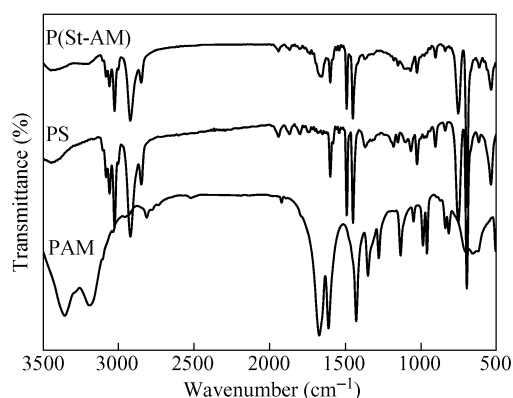


Fig. 3 IR spectra of P(St-AM), PS and PAM

核壳微球的红外谱图可以看出,在 3024, 1454, 1495 和 1600 cm^{-1} 有特征峰,包含了 PS 的不饱和的 C—H 伸缩振动峰和苯环的呼吸振动峰;同时,

在 1663 cm^{-1} 处有特征峰,包含了 PAM 的酰胺键中 C=O 的伸缩振动特征峰. 结果表明, PAM 已包覆在 PS 微球的表面.

2.2 P(St-AM) 微球光子晶体膜的表征

2.2.1 表面形貌表征

通过竖直沉积法使 P(St-AM) 微球均匀规则的组装在玻璃基底上,制备得到具有面心立方紧密堆积光子晶体薄膜,用扫描电子显微镜对薄膜的表面形貌及厚度进行了表征. 图 4 为粒径分别为 195 nm (a), 217 nm (b), 234 nm (c) 和 255 nm (d) 的 P(St-AM) 核壳微球制备的光子晶体薄膜的俯视 SEM 照片; (a'), (b'), (c') 和 (d') 分别为其相应的侧面图. 可以看到,其 (111) 面与基底平行,每一层每个微球同时与 6 个微球相接^[16],且这种高度有序的紧密排列面积可达厘米尺度.

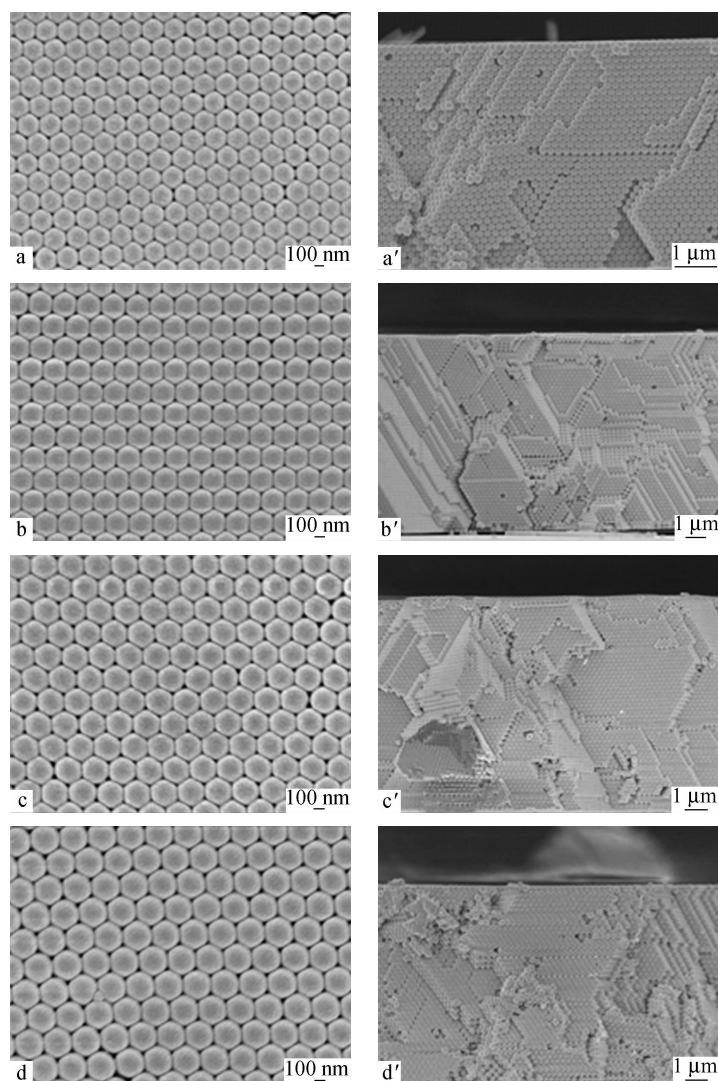


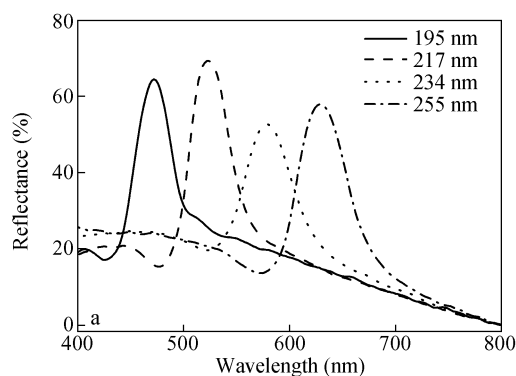
Fig. 4 The top view SEM images of photonic crystals prepared by core-shell microspheres of P(St-AM) with diameters of 195 nm (a), 217 nm (b), 234 nm (c) and 255 nm (d), respectively; and their corresponding cross-section SEM images (a'), (b'), (c') and (d')

侧面图表明下层的乳胶微球也是和临近的微球相互接触,同时可以通过侧面图观察到光子晶体薄膜的厚度分别为 5.2,9.3,9.2 和 8.8 μm 。

2.2.2 光子禁带的表征

光子晶体的周期性结构会产生布拉格衍射,继而使特定频率的光在一定方向上的传播受到限制,即具有光子禁带的特性。光子晶体的光子禁带可以通过反射光谱或者透射光谱进行表征。

所制光子晶体的紫外-可见反射光谱如图 5(a)所示。粒径分别为 195,217,234 和 255 nm 的



P(St-AM)核壳微球制备的光子晶体的光子禁带分别位于 473,515,574 和 630 nm,薄膜分别显示蓝色、绿色、黄色和红色。而通过透射光谱表征的光子禁带分别位于 476,524,581 和 632 nm,如图 5(b)所示。与反射光谱测试的结果基本一致,但二者又有微小的不同。这是因为透射光谱是光束通过整个样品,可能包括不同方向上的微晶;而反射光谱光束只是检测临近表面的第一层晶体平面,不同方向上的微晶不会增加反射率,对于透射却会产生很大程度上禁带的不均匀加宽^[17]。

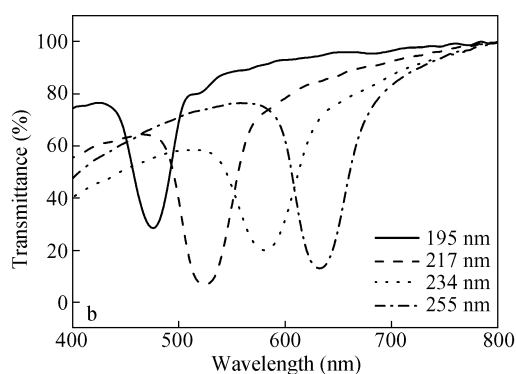


Fig. 5 The reflectance (a) and transmittance (b) spectra of photonic crystals prepared by core-shell microspheres of P(St-AM) with diameters of 195, 217, 234 and 255 nm

3 结论

通过一步乳液聚合法制备了具有聚苯乙烯核-聚丙烯酰胺壳的单分散聚合物微球,通过调节引发剂的用量制备了粒径分别为 195,217,234 和 255 nm 的聚(苯乙烯-丙烯酰胺)核壳微球。采用竖直沉积法制备了所制聚合物微球的光子晶体薄膜,扫描电子显微镜结果表明聚合物微球以面心

立方紧密堆积,其光子禁带分别位于 473,515,574 和 630 nm,薄膜呈蓝色、绿色、黄色和红色。所制薄膜可用于制备化学传感器,对于扩展光子晶体薄膜的应用具有重要的意义。

致谢 感谢中国科学院化学研究所江雷和宋延林在扫描电镜表征方面提供的帮助。

REFERENCES

- 1 Yablonovitch E. Phys Rev Lett,1987,58:2059 ~ 2062
- 2 John S. Phys Rev Lett,1987,58:2486 ~ 2489
- 3 Wang Jianying(王建颖),Zhou Mi(周谧),Gao Jianping(高建平). Polymer Bulletin(高分子通报),2006,(11):44 ~ 51
- 4 Zhang Youzhan(张佑专),Li Zhirong(李志荣),Zheng Yongmei(郑咏梅),Wang Jingxia(王京霞),Song Yanlin(宋延林),Jiang Lei(江雷). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(11):1253 ~ 1261
- 5 Zheng Da(郑达),Sun Liguang(孙立国),Xie Zhuoying(谢卓颖),Xiong Guirong(熊桂荣),Xu Hua(徐华),Gu Zhongze(顾忠泽). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2008,29(3):618 ~ 622
- 6 Zhang Yuqi(张玉琦),Hao Xin(郝欣),Wei Qingbo(魏清波),Yang Hua(杨华),Wang Qiao(王俏),Song Yanwei(宋延卫). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2011,32(7):1634 ~ 1638
- 7 Jiang P,Bertone J F,Hwang K S,Colvin V L. Chem Mater,1999,11:2132 ~ 2140
- 8 Dziomkina N V,Vancso G J. Soft Matter,2005,1:265 ~ 279
- 9 Wang J,Wen Y,Ge H,Sun Z,Zheng Y,Song Y,Jiang L. Macromol Chem Phys,2006,207:596 ~ 604
- 10 Wang J,Wen Y,Feng X,Song Y,Jiang L. Macromol Rapid Commun,2006,27:188 ~ 192

- 11 Tian E, Wang J, Zheng Y, Song Y, Jiang L, Zhu D. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1116 ~ 1122
- 12 Tian E, Ma Y, Cui L, Wang J, Song Y, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1719 ~ 1724
- 13 Zhang Y Q, Wang J X, Ji Z Y, Hu W P, Jiang L, Song Y L, Zhu D B. *J Mater Chem*, 2007, 17: 90 ~ 94
- 14 Zhang Y Q, Wang J X, Shang Y L, Song Y L, Jiang L. *Appl Phys A*, 2011, 102: 531 ~ 536
- 15 Zhang Y Q, Hao X, Zhou J M, Zhang Y Z, Wang J X, Shang Y L, Song Y L, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 2115 ~ 2120
- 16 Zhang Hui(张辉), Zhu Hong(朱红), Tang Qing(唐清). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (6): 917 ~ 920
- 17 Vos W L, Megens M, van Kats C M, Bösecke P. *J Phys: Condens Matter*, 1996, 8: 9503 ~ 9507

FABRICATION OF CORE-SHELL POLYMER MICROSPHERES OF P(St-AM) AND THE CORRESPONDING PHOTONIC CRYSTALS FILMS

Yu-qi Zhang, Rong-yan Ma, Qing-bo Wei, Yan-wei Song, Qiao Wang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000)

Abstract The functional core-shell poly(styrene-acrylamide) latex microspheres with different diameters were prepared by one-step emulsion polymerization method by adjusting the dosage of the initiator. The core-shell structures and the diameters of latex microspheres were characterized by transmission electron microscope. The diameters of the as-prepared microspheres were 195, 217, 234 and 255 nm, respectively. The chemical composition of the microspheres was characterized by IR spectra, which testified that the polystyrene was wrapped by polyacrylamide successfully. The photonic crystals films of the as-prepared core-shell microspheres were fabricated by vertical deposition self-assembly method. The morphology of the as-prepared photonic crystals films were characterized by scanning electron microscope. The photonic stopbands were measured by reflectance and transmittance spectra. The results demonstrate that the polymer microspheres are in a face-centered cubic arrangement with a close-packed plane (111) oriented parallel to the substrate, and the stopbands of the photonic crystals can be varied when the diameters of the microspheres are different. In this work, photonic crystals films with different stopbands were obtained, and the stopbands occurred at 473, 515, 574 and 630 nm, respectively. The corresponding colors of the films were blue, green, yellow and red, respectively. It is very important for the development and application of photonic crystals.

Keywords Emulsion polymerization, Core-shell structure, Polymer microspheres, Vertical deposition self-assembly, Photonic crystals