

毛细压力法组装纳米聚合物微球的 二维有序排列

钱新明¹ 杜 惠¹ 吕红辉² 刘凤岐¹ 白玉白¹ 李铁津¹ 汤心颐^{1*}

(¹ 吉林大学化学系 长春 130023; ² 吉林工业大学化学系 长春)

摘 要 通过半连续乳液聚合的方法获得了单分散性好, 数均粒径为 70.69 nm 的苯乙烯、丙烯酸丁酯和丙烯酸(St/BA/AA)高分子微球, 并通过毛细压力法, 成功地在玻璃基体上组装成了紧密的二维有序排列点阵结构. 点阵结构的形成过程可分为成核和增长两个阶段. 在二维有序排列形成过程中, 微粒之间的相互排斥作用可通过添加一定浓度的电解质来进行调节. 组装后的二维有序排列用扫描电镜进行了观察.

关键词 毛细压力法; 组装; 纳米聚合物微球; 二维有序排列

随着纳米材料和复合纳米材料在光学器件、高密信息存储、微电子学等领域的广泛研究, 组装纳米微球二维有序排列的方法越来越得到各国科学家的关注. Fulda^[1]等采用 LB 膜的方法在固态基体上组装成了直径 0.5 μm 的高分子微球的单层膜, 这种高分子微球是苯乙烯(St)和丙烯酸(AA)无皂乳液聚合的产物, 微球表面没有带电荷的表面活性剂. 我们也曾用 LB 膜的方法在玻璃基体及硅片上获得了 70 nm St/BA/AA 共聚物微球的二维有序排列^[2], 认为 pH 值对膜的形成有较大影响. 近年来, 毛细压力方法组装纳米微球的二维有序排列受到了很多科学家的重视. Dushkin 等^[3]在玻璃基体上通过毛细压力的方法组装成了直径为 144 nm 的聚苯乙烯微球的二维有序排列, 并讨论了膜的形成机理. Lin 研究小组^[4]用原子力显微镜研究了通过毛细压力方法获得的二维有序排列的结构, 并现场观察其形成过程. 但这些研究中所用的聚合物微球直径均较大, 当微球的直径减小时, 由于较强的布朗运动使得组装二维有序排列变得更为困难^[5].

在本文中, 我们采用毛细压力的方法成功地组装了半连续聚合乳液的 St/BA/AA 聚合物微球的二维有序排列, 并对其形成过程进行了讨论.

1 实验部分

1.1 原 料

苯乙烯(St), 丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸(AA)均为化学纯试剂, 经减压蒸馏后使用. 十二烷基硫酸钠(SDS)经一次重结晶, 聚乙二醇辛基苯基醚(OP), 过硫酸钾(KPS)、碳酸钠、氯化钠和溴化四丁铵(TBAB)均直接使用, 未作进一步处理. 配制溶液均使用去离子水, 玻璃基片为常规载玻片.

1.2 St/BA/AA 聚合物微球的合成

根据文献[6], 采用半连续乳液聚合的方法制备共聚物乳液, 将一定比例(SDS/OP)的乳化剂 1.36 份、引发剂(KPS)0.37 份、缓冲剂 Na_2CO_3 0.3 份及 80 份水配制成混合溶液 A. 在装有搅

拌器、冷凝管和两个滴液漏斗的 500 mL 反应瓶中加入一定量水和部分混合溶液 A, 其余的混合溶液装入滴液漏斗中, 另一滴液漏斗中装入 $V(\text{St}) : V(\text{BA}) : V(\text{AA}) = 70 : 15 : 15$ 的混合单体, 在 $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴恒温条件下, 同时滴加混合单体和溶液 A, 滴加完毕后 (3 h), 继续反应 1.5 h.

1.3 乳胶粒粒径的测试

将合成所得的聚合物乳液用去离子水稀释 1000 倍, 然后将这种稀释后的乳液滴在带有方华膜的铜网上, 用 JEM-2000FX (日本) 型透射电子显微镜观察.

1.4 St/BA/AA 聚合物微球二维有序排列的制备

基体材料 (载玻片) 用清洗剂洗涤干净后, 用去离子水冲洗, 真空干燥后备用. 通过毛细力法制备 St/BA/AA 共聚物微球二维有序排列的实验装置见图 1. 载玻片放在内径为 19 mm 的聚四氟乙烯圆环的下面, 紧靠载玻片的聚四氟乙烯圆环内边缘切割成小的斜面. 这种结构由螺丝固定在下层的有机玻璃片上. 用微量取样器抽取一定量稀释后的聚合物乳液置于载玻片上, 然后整个体系放在真空干燥器中, 室温下水溶剂慢慢蒸发, 24 h 后取出.

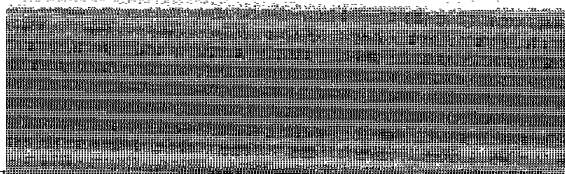


图 1 制膜实验池的示意图

1. 固定螺丝; 2. 固定压片; 3. 聚四氟乙烯环;
4. 聚合物乳液; 5. 制膜基底;
6. 固定底座; 7. 外罩; 8. 出汽口

1.5 St/BA/AA 聚合物微球二维有序排列的表征

采用 Hitachi H-570 型扫描电镜观察二维有序排列的形貌. 在试样观察以前, 曾蒸镀大约 20 nm 厚的金层.

2 结果与讨论

2.1 St/BA/AA 聚合物乳液的透射电镜观察结果

图 2 是 St/BA/AA 聚合物乳液透射电镜照片. 乳胶粒数量、质量平均粒径及微粒分散度由下列公式计算.

$$D_n = \sum D_i N_i / N_i \quad (1)$$

$$D_w = \sum D_i^4 N_i / \sum D_i^3 N_i \quad (2)$$

$$PDI = D_w / D_n \quad (3)$$

其中 N_i 为直径为 D_i 的粒子所占的份数. 查 200 个粒子后经计算 $D_n = 70.69\text{ nm}$, $D_w = 76.53\text{ nm}$, $D_w / D_n = 1.08$.

2.2 二维有序排列的形成机理

在固态基体上, 通过毛细作用力组装二维有序排列的过程大概可分为两个阶段. 第 1 为成核阶段. 一定量的聚合物乳液在基体上铺展以后, 随溶剂水的蒸发乳液层的厚度下降, 乳液中微粒的浓度增加. 在池的中间就形成薄的液态膜, 而周边液态膜的厚度仍然较厚 (见图 3a). 当池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就形成弯月面 (见图 3b). 随溶剂的不断蒸发以及由于微球之间毛细力的作用, 微粒之间的距离越来越小, 直至中央部位几个微粒聚集在一起, 这就是二维有序排列的成核阶段. 第

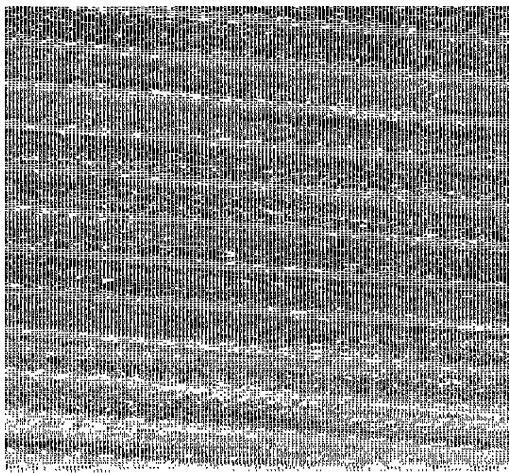


图 2 S/V BA/AA 聚合物乳液
透射电镜照片

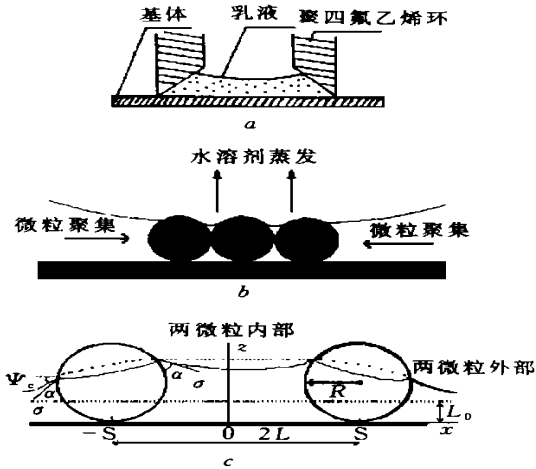


图 3 二维有序排列形成示意图

a. 制膜实验池中薄液态膜的形成; b. 露出液面的微粒
之间弯月面的形成; c. 二维有序排列形成的动力学模型

2 为增长阶段. 当池的中央形成几个粒子的聚集以后, 随着液态膜中溶剂水的不断蒸发, 本体乳液中的微粒随着周边水向中央部位的流动而不断向中央成核部位的粒子靠近, 并和它们相互作用在一起而使二维有序排列不断增长, 最后形成有序的乳胶微粒二维有序排列.

我们用两个粒子之间的相互作用来模拟二维有序排列的动力学过程(见图 3c). 聚合物微球半径为 R , 液态膜的厚度为 L_0 , 两微粒之间的距离为 $2L$, 微粒液/气接触角为 α . 当池的中央液态膜厚度小于微粒直径时, 聚合物微球就部分露出液面, 两微粒之间的液面厚度大于本体溶液的液面厚度. 由于气相中的流体静压力比粒间液相中大, 这种压力之差使得两个微粒相互靠近. 另外, 水平方向的界面张力也使两个微粒彼此靠近. 对于纳米微球而言, 后者的作用要比前者大几个数量级^[7]. 水平方向的界面张力可用下式表示:

$$F_x \cong 2\pi \hat{\phi}_c (\sin^2 \Psi_c) (1/L) \tag{4}$$

$$r_c \ll L \ll (\delta (\Delta\rho) g)^{1/2} \tag{5}$$

δ 为液体表面张力, r_c 微粒表面三相接触线半径, Ψ_c 液态膜微粒表面液态膜接触线与水平方向的夹角, g 为重力加速度, $\Delta\rho$ 为液相与气相密度之差. 当中央液态膜厚度减小时, 液态表面张力增加, 两微粒之间的相互作用力增加. 一旦成核阶段结束, 微粒由于 F_x 的作用从四面向池的中间部位移动, 从而使二维有序排列增长. 但对液态体相中的微粒来说, 并没有受到微粒之间毛细力的作用, 它们向池中央部位移动的动力则来自于溶剂水向成核部位移动的对流作用. 当溶剂水不断蒸发时, 液态膜的厚度不断降低, 在池中央部位液态膜的厚度大于微粒直径时, 液态膜均匀降低. 当成核阶段完成以后, 由于微粒的亲水性使得微粒之间的水的蒸发速度降低, 微粒之间弯月面上水的蒸发将提高弯月面的局部曲率, 提高局部毛吸压力. 这将使本体液相中的水向成核位置流动, 这种流动作用将使微粒不断向成核位置靠近(见图 3b). 刚刚移至成核位置的微粒受毛细力的作用在成核位置使二维有序排列增长.

2.3 添加电解质对二维有序排列的影响

利用毛细压力方法制备二维有序排列的研究中, 通常使用的乳液均为无皂乳液聚合的产物, 即微粒表面不存在表面活性剂. 本文使用的微粒是通过常规乳液聚合的方法获得的, 在微

粒的表面有带负电的基团,微粒之间的静电排斥作用将影响微粒二维有序排列.图4为使用不同电解质时在玻璃基片上获得的二维有序排列的扫描电镜照片.

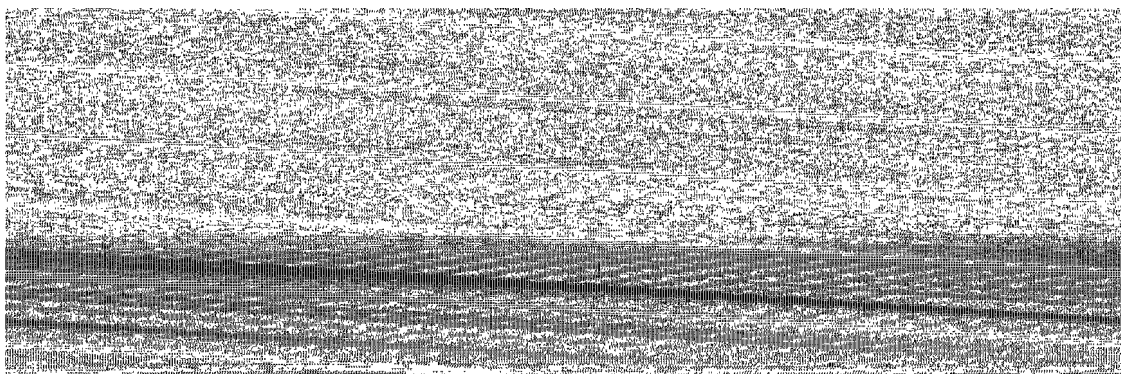


图4 在稀释后的乳液中添加不同电解质对二维有序排列的影响

a. 不加任何电解质; b. 添加 10^{-6} mol/L TBAB; c. 添加 1.5×10^{-3} mol/L NaCl; d. 添加 5×10^{-3} mol/L NaCl

图4a是稀释后的乳液中不加任何电解质时在玻璃基片上获得的二维有序排列的扫描电镜照片.所形成的排列很不理想.整个排列被分割成若干的岛状结构,导致这一现象的原因是微粒之间的静电排斥作用.在乳液聚合时,不仅添加有单体AA,而且还有表面活性剂SDS,在所形成的聚合物微球表面就会有一 COO^- 及一 SO_4^{2-} 基团,微粒之间存在的相互排斥作用对二维有序排列的成核和增长带来影响,如果在聚合物乳液中添加一定的电解质改变微粒之间的相互作用将有利于组装较好的二维有序排列.

图4b是在稀释后的乳液中添加 10^{-6} mol/L TBAB时,在玻璃基片上获得排列的扫描电镜照片,发现添加这种电解质并没有获得理想的二维有序排列.从图可看出,微粒之间发生了聚集.这可能是由于一 R_4N^+ 和微粒上的一 COO^- 及一 SO_4^{2-} 中和作用太强,使得在溶剂蒸发之前就发生了微粒之间的聚集.

图4c是在稀释的乳液中添加 1.5×10^{-3} mol/L NaCl后,在玻璃基片上获得排列的扫描电镜照片.其排列的结果较前两者均有改善,但仍可看到明显的分界线.当NaCl的浓度增加到 5×10^{-3} mol/L时(图4d),我们获得了均匀紧密排列的二维有序点阵结构.所以,选择适当的电解质及其浓度有利于形成微球的二维有序排列.

2.4 影响微粒二维有序排列的其他因素

微粒粒径单分散性好是获得满意二维有序排列的前提条件.当微粒的尺寸分布较大时,就很难获得排列有序的二维点阵结构,微粒之间弯月面首先在粒径较大的粒子之间形成,也就是粒径较大的粒子首先成核而形成有序的结构,而粒径小的粒子并没有受到毛细力的作用,它们的布朗运动将有碍于二维有序排列的形成,另一方面,对于较大的微粒而言,在它到达成核位置之前就可能固定在基体材料的表面,而不能移动到成核位置使有序结构增长.这将在最后的图形中出现许多岛状的结构.

溶剂的蒸发速度快慢对二维有序排列结构的形成也有较大影响,当提高溶剂蒸发速度时,微粒之间的液面快速降低,并提高这里的曲率从而提高局部的毛细吸力,蒸发速度太快时,可能发生本体溶液中粒子在到达成核位置继续增长之前,就固定在基体上,从而出现岛状的排列结果.当溶剂蒸发速度较慢时,池中气态的湿度将增加,成核粒子之间的液面相对要高,不仅

降低成核速度而且使得本体液相中微粒向成核位置移动的速度变慢,甚至使成核以及有序排列增长停止,最终又回到开始时的无规布朗运动状态.

参 考 文 献

- 1 Fulda K U, Tieke B. *Adv Mater*, 1994, **6**(4): 288
- 2 Du H, Bai Y B, Hui Z *et al.* *Langmuir*, 1997, **13**: 2538
- 3 Dushkin C D, Yoshimura H, Nagayama K. *Chem Phys Lett*, 1993, **204**(6): 455
- 4 Lin F, Meier D J. *Langmuir*, 1995, **11**: 2726
- 5 Micheletto R, Fukuda H, Ohtsu M. *Langmuir*, 1995, **11**: 3333
- 6 张国福, 刘凤歧, 杜惠等. 吉林大学自然科学学报, 1996, (1): 99
- 7 Denkov N D, Velev O D, Kralchevsky P A. *Langmuir*, 1992, **8**: 3183

Ordered Two-Dimensional Arrays from Nanometer Polymer Latex by Capillary Force Method

Qian Xinming¹, Du Hui¹, Lü Honghui², Liu Fengqi¹, Bai Yubai¹, Li Tiejün¹, Tang Xinyi^{1*}

(¹*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023;*

²*Department of Chemistry, Jilin University of Technology, Changchun*)

Abstract Uniform copolymer latex of styrene/butylacrylate/acrylic acid with 70.69 nm number-average diameter was obtained by semicontinuous emulsion polymerization process. The ordered two-dimensional arrays had been fabricated by the liquid capillary meniscus attraction force method. The formation process appeared to be in nucleation and growth stages. The interaction forces among particles could be controlled by adding a certain amount of NaCl electrolyte. The morphologies of the two-dimensional arrays were observed by TEM images.

Keywords capillary force method, fabrication, nanometer polymer latex, ordered two-dimensional arrays