

制备高质量聚苯乙烯微球胶粒晶体的蒸发自组装法^{*}

王晓冬 董 鹏[†] 仪桂云

(中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

(2005 年 8 月 16 日收到, 2005 年 11 月 7 日收到修改稿)

建立了一种组装亚微米级聚苯乙烯微球的方法, 称作蒸发自组装法. 该方法是在一定温度下, 聚苯乙烯微球随着分散介质的蒸发在悬浮液的气-液相界面处进行高效组装的过程. 扫描电子显微镜显示组装体为规则排列的堆积面心立方结构. 研究发现, 气-液界面处生成的组装体强烈地阻碍着分散介质的蒸发, 单位时间内消耗的颗粒总数量随组装面积的增大而增加. 通过调整悬浮液的蒸发温度和组装面积, 可以有效地控制悬浮液相浓度的变化, 从而在相浓度基本不变的情况下组装出高质量的聚苯乙烯胶粒晶体.

关键词: 蒸发自组装法, 胶粒晶体, 聚苯乙烯微球, 三维有序大孔材料

PACC: 8270D, 8120S, 0565

1. 引 言

亚微米聚苯乙烯(PS)微球组装的胶粒晶体是一类新型三维有序亚微米材料, 它在许多领域都有潜在的用途. 如 PS 胶粒晶体作为一种有机非线性光学材料, 在光开关方面有着重要的应用^[1-3]. 同时, 随着近年来对三维有序大孔材料研究的深入, 胶粒晶体作为制备这种材料的模板, 相关的研究也备受关注. 无机三维大孔材料在许多领域有着广阔的发展前景, 如光子晶体^[4-6]、催化剂载体^[7,8]、吸附材料^[9,10]、绝热材料^[11]等, 但这种材料的制备较为困难. 采用模板法^[12]制备无机氧化物的三维有序大孔材料通常由三个步骤组成: 首先将单分散微球组装成三维有序排列的胶粒晶体, 然后向胶粒晶体模板内填充某种物质或它的前驱物, 最后再去除模板, 余下的结构就是三维有序大孔材料. PS 与无机氧化物在物理化学性质上的差异, 使模板的去除变得非常容易. 其意义在于为三维大孔材料的相关研究能够迅速发展创造了条件.

对于光学方面的应用而言, 无论是 PS 胶粒晶体, 还是作为三维有序大孔材料的模板, 对晶体的质量都有较高的要求. 如果在模板中存在缺陷(如位错、裂缝)就会在三维有序大孔材料中体现出来. 因

此如何高效组装出缺陷少、面积大的胶粒晶体, 一直是这个领域中的一个挑战.

PS 微球组装方法较多, 如重力沉降法、离心沉降法、垂直基片法等. 但这些方法都存在各自的局限性, 主要表现在组装效率低、耗时长、数量少等方面. 重力沉降法^[13]适合于在重力的作用下颗粒有明显沉降的体系, 对于密度较小($\rho_{PS} = 1.05 \text{ g/cm}^3$)的 PS 微球水悬浮液体系, 沉降速率过低, 故并不适合. 垂直基片法^[14-16]是近年发展起来的一种用于组装胶粒晶体方法. 该法是在基片上进行组装, 尽管组装的晶体质量较好, 但每次得到的胶粒晶体数量却非常有限. 难以满足制备催化剂载体、吸附剂等大孔材料对模板数量的需求. Im 等^[17]对相浓度不到 1wt% 的 PS 微球/水悬浮液加热进行组装, 得到了质量良好的 PS 胶粒晶体. 但选用的悬浮液浓度较低, 组装的效率同样不高. 在组装接近完成时, 需要用玻璃基片从容器中将晶体捞出, 不仅繁琐而且晶体在捞取的过程中很容易被破坏.

我们研究建立了一种组装 PS 胶粒晶体的新方法, 称为蒸发自组装法. 该方法是在一定温度(60—100 °C)下, 随着水分蒸发, PS 微球在悬浮液的表面进行高效组装的过程. 采用这种方法对 PS 微球进行组装, 可以有效地解决了上述问题. 它的最大特点是效率高、晶体质量好, 制得的 PS 微球的三维有序组

^{*} 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2004CB217808)和国家自然科学基金(批准号: 20376046, 20473108)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: p.dong@china.com

装体缺陷少、面积大. 这无论是对于胶粒晶体组合法的发展, 还是三维有序大孔材料的制备都具有重要的意义.

2. 实 验

2.1. 试剂及仪器

实验所用的微球为自制单分散 PS 微球, 粒径为 275 ± 15 nm. 采用日立公司生产的 H-8100 型透射电子显微镜 (TEM) 对 PS 微球的粒径进行测量. 采用重庆市恒达仪器厂生产的 CS101-E 型电热鼓风干燥箱对 PS 微球进行蒸发组装. 采用日立公司生产的 S-4200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察 PS 胶粒晶体的形貌.

2.2. PS 微球的制备

PS 微球是采用乳液聚合法制备的. 将配方量的 H_2O 、乳化剂 (对苯乙烯磺酸钠) 和缓冲剂 $NaHCO_3$ 加入到反应器中, 然后加热至 $85^\circ C$ 并维持温度不变直至反应结束. 在搅拌的情况下加入苯乙烯单体, 同时开始氮气保护. 在单体添加 1 h 后加入引发剂 $K_2S_2O_8$ 并反应 18 h. 典型的配方如下: 蒸馏水 150 mL, 苯乙烯 18.3 mL, 乳化剂 0.0375 g, 缓冲剂 0.0833 g, 引发剂 0.0833 g. 制得的 PS 悬浮液未作进一步处理, 便直接用于蒸发组装实验.

2.3. 分散介质蒸发量的测定

首先测量烧杯的直径 d , 然后在烧杯的外壁粘贴一刻度条. 在烧杯中加入悬浮液并记录悬浮液的初始高度 H_0 . 将烧杯置于鼓风干燥箱内进行加热组装. 时刻 t 时记录悬浮液面高度 H_t . 然后根据下式计算经时间 t 后分散介质的蒸发量 ΔW_t :

$$\Delta W_t = (H_0 - H_t) \pi (d/2)^2 \rho_{H_2O}. \quad (1)$$

2.4. 胶粒晶体的组装及组装过程中悬浮液相浓度的测定

取相浓度为 9.34wt% 的 PS 微球的水悬浮液置于烧杯中, 在超声处理装置内处理 3 次, 每次 3 min. 然后在 $95^\circ C$ 的恒温箱内加热 6—8 h, 待烧杯中的水被蒸发完后, 便得到 PS 的胶粒晶体.

蒸发组装过程中, 按照一定的时间间隔用滴管在烧杯内的悬浮液中吸取 1 mL 左右的悬浮液用于

测量相浓度. 为保证测量的准确性, 每次取样吸液针尖的垂直位置均在悬浮液的中层, 每次测量吸取一次. 相浓度的测量是将吸取的悬浮液置于小称量瓶中, 在天平上称量得到悬浮液的质量 m_1 . 然后将称量瓶置于烘箱中 $100^\circ C$ 下加热 20 min, 待悬浮液中的水分完全蒸发, 再于天平上称出 PS 微球等固体存留物的质量 m_2 . 计算得到 t 时刻悬浮液的相浓度 C_t 为

$$C_t = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%. \quad (2)$$

3. 结果及讨论

3.1. PS 微球和蒸发自组合法组装的 PS 胶粒晶体

3.1.1. 乳液聚合法制备的 PS 微球的表征

乳液聚合法制备的亚微米 PS 微球单分散性较好. 样品在 TEM 上的表征结果如图 1 所示. 通过测量, 计算得到 PS 微球的平均粒径 $D = 275$ nm, 相对标准偏差约为 5%.

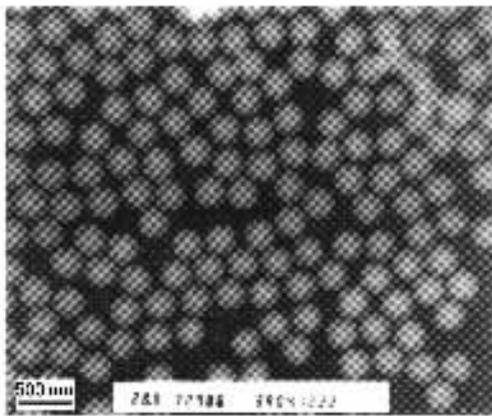


图 1 乳液聚合法制备的 PS 微球的 TEM 照片

3.1.2. 蒸发自组合法组装的胶粒晶体

图 2 是利用蒸发自组合法制备的 PS 胶粒晶体的 SEM 照片. 图 2(a)(b) 是 PS 胶粒晶体上表面的形貌像, 从图中可以看出晶体中 PS 微球呈面心立方 (fcc) 形式排列, 组装体上表面微球排列非常有序, 晶体有序区域至少可达 $50 \mu m \times 50 \mu m$. 图 2(c) 是胶粒晶体断面的形貌像, 从图中可以看出在晶体的内部 PS 微球排列也相当有序. 从图 2(c) 还可以看出, 有粒径较大的 PS 微球存在 (见图中白色箭头处). 图 2(d) 是样品底面 (朝向烧杯底部的面) 和断面的形貌像, 从图中可以看出晶体内接近底面的微球排列仍

然是相当有序的,只是从底面开始的十几层范围内

PS 胶粒晶体存在一些缺陷.

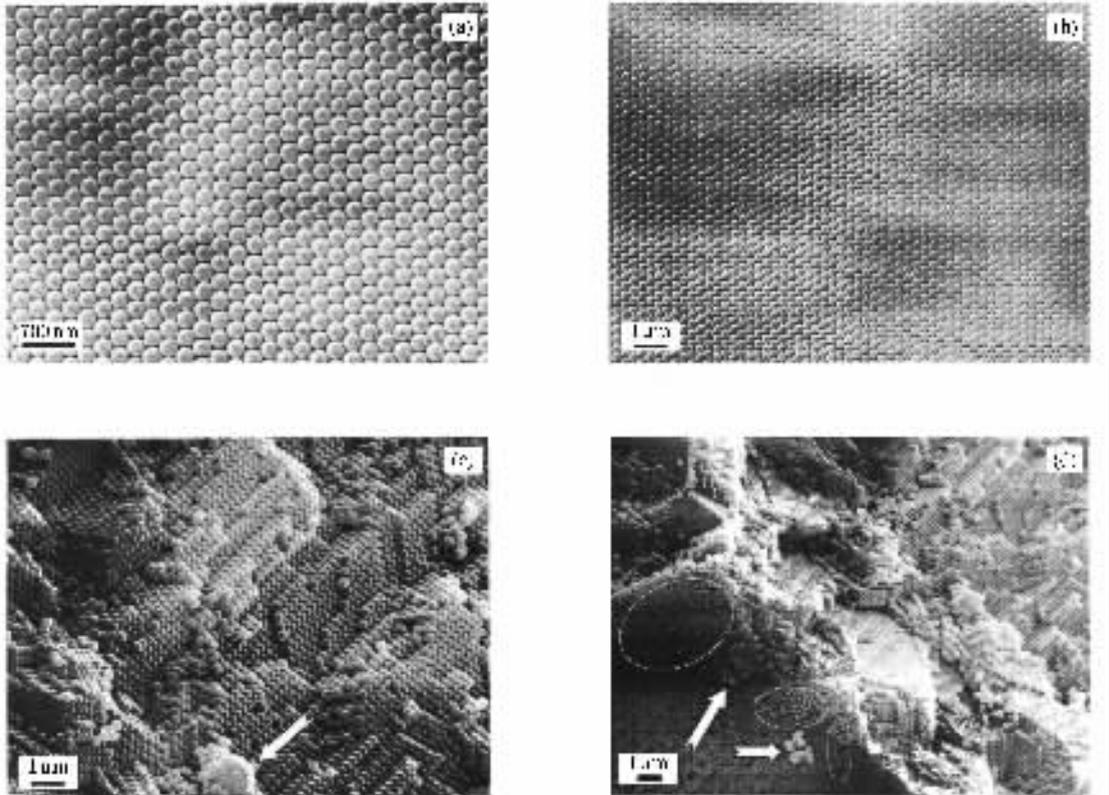


图 2 PS 胶粒晶体的 SEM 照片 (a)(b)是胶粒晶体的上表面 (c)是胶粒晶体的断面 (d)是胶粒晶体的底面和断面

3.2. 蒸发自组装过程

蒸发自组装就是在一定条件下,完全蒸发掉体系内的分散介质,同时在悬浮液的气-液相界面处得到三维有序胶体组装体的过程.实验中观察了在不同时间悬浮液表面的变化情况.加热的初期(40 min内)在悬浮液的表面出现了具有一定面积的彩色光泽区域.光泽的产生是由有序排列的亚微米颗粒对可见光发生布拉格衍射的结果,所以光泽是颗粒有序排列的简单判据.随着组装的继续,彩色区域沿水平面在不断扩大,直至铺满悬浮液的表面.此后,组装体的表面积不再扩大,而是随分散介质的蒸发逐渐变厚.待分散介质蒸发完后,便得到 PS 胶粒晶体.

胶体颗粒组装过程中,如何实现三维组装体从表面到内部胶体颗粒均为有序排列是研究的重点.组装过程中,体系内主要存在两种物理过程:一是分散介质的蒸发,二是相界面处的 PS 微球组装.两个因素均影响着悬浮液相浓度的变化并进而影响组装体的有序程度.为得到三维有序组装体,分别研究了组装过程中分散介质的蒸发、颗粒的组装所引起的

相浓度变化的规律以及分散助剂对组装过程的影响.

3.3. 分散介质的蒸发规律

实验采用三个不同容积的烧杯,加入相浓度和体积都相同的 PS 微球悬浮液,在烘箱内进行加热.分别记录对应时间的分散介质的蒸发量.在某一时间以 50 mL 烧杯中分散介质的蒸发量为基数,把 100 和 250 mL 烧杯中蒸发量与此基数之比称为蒸发量之比.各时段三个烧杯中分散介质的蒸发量之比的数据见表 1.依据表 1 数据绘制的蒸发量之比与时间的关系曲线如图 3 所示.可以通过研究这些曲线来分析分散介质的蒸发规律.

通常情况下,液体的蒸发会在整个气-液界面上发生.可以推测,在其他条件相同情况下,如果界面处形成的组装体对分散介质的蒸发不存在阻碍,那么在某一时段内三个烧杯内分散介质的蒸发量 ΔW 之比应该与烧杯的截面积之比相关,且不随时间的变化而改变.图 4 是三个烧杯内气-液界面组装体的示意图,图中间的灰色圆代表组装体的上表面,其中

d_1, d_2 和 d_3 分别是 50, 100 和 250 mL 烧杯的内径.

计算表明,

$$L_1 : L_2 : L_3 = d_1 : d_2 : d_3 = 1 : 1.2 : 1.7,$$

$$S_1 : S_2 : S_3 = d_1^2 : d_2^2 : d_3^2 = 1 : 1.44 : 2.93,$$

式中, $L = \pi d$ 表示烧杯截面的周长, $S = \pi(d/2)^2$ 表示烧杯的截面积.

表 1 烧杯中分散介质的蒸发量及蒸发量之比

时间/min	分散介质蒸发量/g			分散介质蒸发量之比	
	$\Delta W_{50 \text{ mL}}$	$\Delta W_{100 \text{ mL}}$	$\Delta W_{250 \text{ mL}}$	$\Delta W_{100 \text{ mL}}/\Delta W_{50 \text{ mL}}$	$\Delta W_{250 \text{ mL}}/\Delta W_{50 \text{ mL}}$
10	6.888	8.213	11.613	1.420	2.890
20	6.091	7.330	10.368	1.240	2.450
40	5.210	4.628	7.451	0.888	1.430
60	2.522	2.436	4.053	0.966	1.600
90	4.011	4.512	6.325	1.125	1.580
120	4.648	5.297	8.667	1.140	1.864
150	3.240	3.439	5.958	1.061	1.839

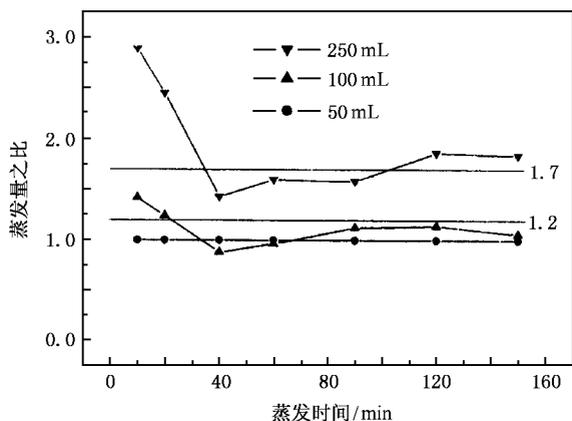


图 3 三个烧杯内分散介质蒸发量之比随蒸发时间的变化 1.7 和 1.2 分别表示 $L_3:L_1=1.7$ 和 $L_2:L_1=1.2$

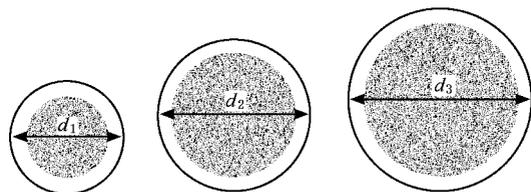


图 4 不同烧杯内气-液界面处组装体示意图 黑色圆圈代表烧杯壁, 灰色圆代表组装体的上表面. $d_i (i=1, 2, 3)$ 表示三个烧杯的直径

图 3 中的两条水平直线分别对应于蒸发量之比为 1.2 和 1.7 的情形, 即代表 100 和 250 mL 烧杯分别与 50 mL 烧杯截面的周长之比. 从图 3 可见, 分散介质蒸发量之比在组装初期确实接近烧杯截面积之比, 这表明蒸发确实是在整个液面上发生的. 但是随着组装体逐渐形成, 蒸发量之比显著下降. 组装体形

成以后(40 min), 蒸发量之比基本是在烧杯截面的周长之比上下波动, 即与烧杯截面的周长之比相当. 由此可见, 蒸发组装过程中, 分散介质的蒸发主要是在组装体与杯壁之间的环带气-液界面处发生的. 组装体内微球间的孔隙仅仅存在微小的蒸发, 而且随着组装体厚度的增加微球间孔道变得更长、更加曲折, 组装体表面的蒸发就会更小. 这表明组装体显著地阻碍着分散介质的蒸发.

3.4. 组装过程中体系相浓度的变化规律

按照本文方法操作, 分散介质最终要完全被蒸发. 为了得到质量优良的三维 PS 胶粒晶体, 直到组装的末期悬浮液的相浓度都不能波动太大. 实验发现, 悬浮液的相浓度 C 主要受温度和胶粒晶体的组装面积两个因素的影响.

实验中悬浮液的取样方法直接关系到相浓度-时间曲线的准确性, 因此首先对取样方法进行了研究. 操作时, 吸液针尖的垂直位置分别在悬浮液的表面、中层和杯底同时取样约 1 mL, 用于测量其相浓度. 表 2 中的数据说明溶液中不同区域的浓度相差很小, 相对标准偏差只有 0.1% 左右. 悬浮液中浓度分布较为均匀可能是体系内存在对流的原因^[18]. 对流有类似于搅拌的作用, 使组装消耗颗粒而出现的浓度差异在短时间内得以消除. 所以在以后的实验中, 每次测量相浓度时仅从悬浮液的中层取样一次.

3.4.1. 温度对相浓度的影响

实验是在 100 mL 烧杯内放入 80 mL 的悬浮液, 在不同的温度下进行组装. 相浓度 C 随蒸发时间 t 的变化情况显示在图 5 中. 从图 5 可见, 温度越高相

浓度增加越快.由此可知改变温度可以有效地控制 分散介质的蒸发速度,进而控制相浓度的变化.

表 2 悬浮液中液面处、中层和杯底处的浓度以及三者间浓度分布偏差

时间/min	液面处浓度/wt%	中层浓度/wt%	杯底处浓度/wt%	浓度相对标准偏差/%
40	9.789	9.798	9.779	0.097
60	9.833	9.843	9.823	0.102
80	9.986	9.966	9.975	0.100

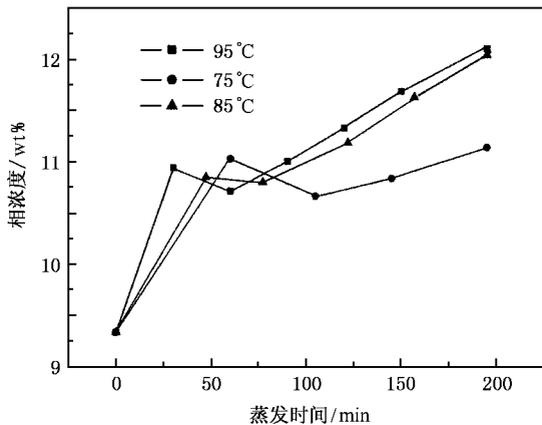


图 5 不同温度下组装过程中体系相浓度随蒸发时间的变化

从图 5 还可看出,在不同温度下都存在如下规律:在开始蒸发的 40 min 内,悬浮液的相浓度显著增加.在 40 min 附近,增加趋势变缓.蒸发 40 min 后又逐渐增加.以 40 min 为分界线,前段和后段曲线的变化趋势不同.

在开始蒸发的 40 min 内相浓度增加较快,这是由于分散介质几乎在整个气-液界面上蒸发,蒸发速率较快,相浓度也随之快速提高.在 40 min 附近时组装体上表面积达到最大.由上述讨论得知,由于组装体对分散介质蒸发的阻碍,使得蒸发速率相对变小,悬浮液相浓度的增加幅度也相应减小.

3.4.2. 组装面积对相浓度的影响

实验是在 85 °C 条件下,用三个不同容积的烧杯(50,100 和 250 mL)分别装有体积和相浓度相同的 PS 悬浮液进行组装的,结果见图 6.从图 6 可以看出,在组装面积达到最大(40 min)后,容积为 50 和 100 mL 烧杯内悬浮液的相浓度增加趋势减缓,容积为 250 mL 烧杯内悬浮液的相浓度不但没有增加反而逐渐降低.

蒸发组装是在相界面处进行的.为了便于讨论,把从悬浮液中脱离出来转移到组装体上的颗粒数计为颗粒的消耗.经分析得知,随着烧杯容积的增大,

不仅组装面积在增大,同时分散介质蒸发面积绝对值也在增大(图 4).蒸发面积增大,蒸发速率会随之增加,这可从表 1 数据得到印证.如果单独从蒸发速率增加的因素考虑,它会使悬浮液的相浓度升高,而实际上 250 mL 烧杯中的相浓度不升反降.相浓度的变化是分散介质的蒸发导致体系浓缩和组装导致颗粒的消耗两个相反因素共同决定的.因此,250 mL 烧杯中相浓度的降低只能是因组装而消耗的颗粒增加的结果,而组装颗粒的增加是与组装面积的加大相关的.

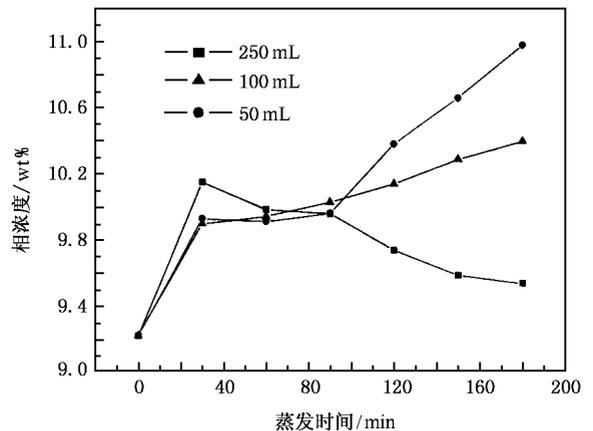


图 6 不同组装面积在组装过程中相浓度随蒸发时间的变化

容积为 250 mL 烧杯中悬浮液相浓度逐渐降低,是组装体阻碍分散介质蒸发和颗粒的消耗随组装面积增加而增大两个因素共同作用的结果.从以上所述可知,蒸发主要在组装体与烧杯壁之间的环带处进行.换言之,分散介质的蒸发面积与烧杯直径的一次方成比例,而组装面积却与烧杯直径的二次方成比例.这样会造成分散介质的蒸发与颗粒的消耗不成比例(与初始悬浮液相浓度中分散相与分散介质的比例相比较),且随着组装面积的增大这种趋势会更加明显,最终出现悬浮液相浓度降低的现象.

通过以上分析,我们认为,组装面积的变化能够引起体系内相浓度的改变,这可能是蒸发自组合法中进行界面处组装的一个特征.因此,通过改变悬浮

液表面的组装面积可以实现对颗粒消耗速率的控制.

3.5. 悬浮液中分散助剂对组装的影响

由于 PS 悬浮液未经处理便直接用于组装,分散助剂最终会留在 PS 胶粒晶体中. 研究发现,分散助剂的存在并不直接影响组装,而是通过改变颗粒的稳定性来间接影响组装过程. 对于分散助剂,蒸发就是一个浓缩的过程. 随着蒸发的进行分散助剂的浓度会逐渐增大,悬浮液的离子强度因此也会越来越高. PS 微球的稳定性受离子强度影响较大,随离子强度的增加 PS 微球的介电双电层受到压缩并变薄. 当离子强度达到一定数值时,PS 微球之间会发生聚集^[19]. 显然,聚集的 PS 微球是无法组装出有序结构的胶粒晶体的. 对于我们的体系,由于各种分散助剂的浓度较低,PS 微球在组装的过程中基本是稳定的,因此组装并没有受到太大的影响. 在组装接近完成时,出现了部分的 PS 微球的聚集(如图 α d)中箭

头所指),在胶粒晶体的底部产生一定的缺陷(如图 α d)中圆圈所示). 这一点也许是蒸发组装方法的缺陷所在,还需要进一步加以完善.

4. 结 论

蒸发自组合法是一种简单易行、高效的 PS 胶粒晶体的制备方法. PS 微球的组装是在悬浮液的气-液界面处进行的. 组装过程中,形成的组装体对分散介质的蒸发有着强烈的阻碍作用. 通过调整温度和组装面积两个手段,可以有效地控制组装过程中悬浮液相浓度的变化. 因此,适当调整组装面积和蒸发的温度,可以实现悬浮液在相浓度不变或缓慢降低的情况下组装出质量优良的 PS 胶粒晶体.

感谢本实验室陈胜利教授在实验过程中提供的帮助和指导.

-
- [1] Bristow A D , Wells J P R , Fan W H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 851
- [2] Shimizu M , Ishihara T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2836
- [3] Peng L H , Shih Y C , Tsan S M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 5210
- [4] Wijnhoven J E , Vos W L 1998 *Science* **281** 802
- [5] Blanco A , Chomski E , Grubbschak S *et al* 2000 *Nature* **405** 437
- [6] Li M H , Ma Y , Xu L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1302 (in Chinese)
[李明海、马 懿、徐 岭 2003 物理学报 **52** 1302]
- [7] Diddams P 1992 *Inorg. Sup. Catal.* **23** 3
- [8] Johnson B J S , Schroden R C , Zhu C C *et al* 2001 *Inorg. Chem.* **40** 5972
- [9] Sarrade S J , Rios G M , Carles M 1998 *Sep. Purif. Technol.* **14** 19
- [10] Nakanishi K , Minakuchi H , Soga N *et al* 1998 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** 163
- [11] Litovsky E , Shapiro M , Shavit A 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 1366
- [12] Yang P D , Deng T , Zhao D Y *et al* 1998 *Science* **282** 2244
- [13] Li Q Y , Dong P , Liu R X *et al* 2001 *J. Inorg. Mater.* **16** 96
- [14] Liu L X , Dong P , Wang X D *et al* 2003 *Chin. J. Chem. Eng.* **11** 751
- [15] Im S H , Kim M H , Park O O 2003 *Chem. Mater.* **15** 1797
- [16] Yi G Y , Dong P , Wang X D *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3311 (in Chinese) [仪桂云、董 鹏、王晓冬等 2004 物理学报 **53** 3311]
- [17] Im S H , Lim Y T , Suh D J *et al* 2002 *Adv. Mater.* **14** 1367
- [18] Im S H , Park O O 2002 *Langmuir.* **18** 9642
- [19] Peter S , Jan S , Massimo M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 20105

Evaporation self-assembly method to fabricate high-quality polystyrene microsphere colloid crystal^{*}

Wang Xiao-Dong Dong Peng[†] Yi Gui-Yun

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing , University of Petroleum of China , Beijing 102249 , China)

(Received 16 August 2005 ; revised manuscript received 7 November 2005)

Abstract

Evaporation self-assembly method , which is used to assemble sub-micrometer polystyrene microspheres , is presented in this paper. In this process the polystyrene microspheres are effectively assembled at the gas-liquid interface of suspension as moisture evaporates at fixed temperature. The scanning electron microscope shows that the three-dimensional colloidal assemblies have regular close-packed face-centered cubic structure. It was shown that the evaporation was blocked by the polystyrene colloid crystals growing at the gas-liquid interface , and the amount of the polystyrene microspheres transferred to the colloid crystals from the suspension in unit time increased with the area of the assemblies. High-quality polystyrene colloid crystals can be assembled when not changing or decreasing the phase concentration , whose changes can be controlled by adjusting the assembly area and the evaporation temperature.

Keywords : evaporation self-assembly method , colloid crystals , polystyrene microspheres , three-dimensional ordered macropore material

PACC : 8270D , 8120S , 0565

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2004CB217808) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20376046 , 20473108).

[†] E-mail : p.dong@china.com