

使用化学的方法对光子晶体检测性能进行研究

刘苏妮

广西民族大学化学化工学院 广西南宁 530000

摘要: 本文通过半连续乳液聚合法制备单分散的功能性聚(苯乙烯-丙烯酰胺)(Poly(St-co-AAm))微球, 研究不同因素对微球粒径的影响; 探究最优自组装条件。利用垂直沉积法制备无裂痕的三维光子晶体, 通过扫描电镜和光纤光谱仪对制备的微球和光子晶体膜进行相关表征和检测。

关键词: 苯乙烯-丙烯酰胺; 垂直沉积法; 三维光子晶体

Study on the detection performance of photonic crystal by chemical method

Sunni Liu

of chemistry and chemical engineering, Guangxi University for nationalities, Nanning, Guangxi 530000

Abstract: In this paper, monodispersed functional poly(styrene-acrylamide) (Poly(St-co-AAm)) microspheres were prepared by semi-continuous emulsion polymerization, and the influence of different factors on the particle size of microspheres were investigated. The optimal conditions of self-assembly reaction were explored. Then, the crack-free 3D photonic crystals were fabricated with poly(St-co-AAm) microspheres by vertical deposition self-assembly and the poly(St-co-AAm) nanocomposite and photonic crystal were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and optical fiber spectrometer.

Keywords: styrene-acrylamide; vertical deposition method; three-dimensional photonic crystal

引言:

光子晶体是一类具有优良光学性能的特殊材料, 它是由两种或两种以上具有不同折射率的材料在空间中按照一定的周期性排列所形成的一种人造晶体结构^[1]。近年来, 光子晶体传感器因为可灵敏响应外部刺激, 并转换为可视化光学信号而被广泛报道和应用^[2, 3]。单分散的微球自组制备光子晶体的方法由于其制备简便、制备的晶体阵列层数可控、方便进行表面功能基团修饰等特性, 成为使用率最高的制备方法。乳液聚合法^[4]是工业上最普遍使用的粒子合成方法之一, 此方法具有聚合速率大、反应过程中粒子形态和共聚物易控制、散热容易等优点。聚苯乙烯(PS)是较为常用的光子晶体微球, 但是PS微球制备出来的光子晶体性能单一, 故常与乙烯类、羧基类活性单体共聚形成核壳结构的功能性光子晶体^[5-7]。

本文采用半连续乳液聚合法, 制备了不同粒径的聚(苯乙烯-丙烯酰胺)(Poly(St-co-AAm))微球; 验证了微球的化学组成; 通过单一变量法研究乳液聚合过程中各因素对微球粒径的影响; 优化光子晶体自组制备

过程中的反应条件; 在载玻片上垂直沉积不同颜色的光子晶体膜, 通过扫描电镜和光纤光谱仪对微球和光子晶体膜进行相关表征。

一、Poly(St-co-AAm)光子晶体制备

(一) Poly(St-co-AAm)微球制备

将15 mL苯乙烯(St)、0.05 g十二烷基硫酸钠(SDS)和0.5 g丙烯酰胺(AAm)放入250 mL的三口烧瓶中, 加入100 mL去离子水, 通氮气去除氧气并设置磁子搅拌速度为500 r·min⁻¹, 充分乳化, 升高温度到60℃; 恒温30分钟后, 继续升高温度到75℃, 在氮气保护条件下, 加入10 mL 0.5 wt%过硫酸钾(KPS), 恒温反应12小时。反应结束后, 得到乳白色乳液, 自然冷却至室温, 将制得的Poly(St-co-AAm)微球在11000 rpm离心速度下离心1小时(具体离心转速及时间, 根据微球粒径大小调节), 倒去上层清液, 用去离子水超声分散再离心, 重复3次, 除去未反应单体及其低聚物等杂质, 得到粒径较为均匀的微球溶液。Poly(St-co-AAm)胶体微球合成路线如图1所示。

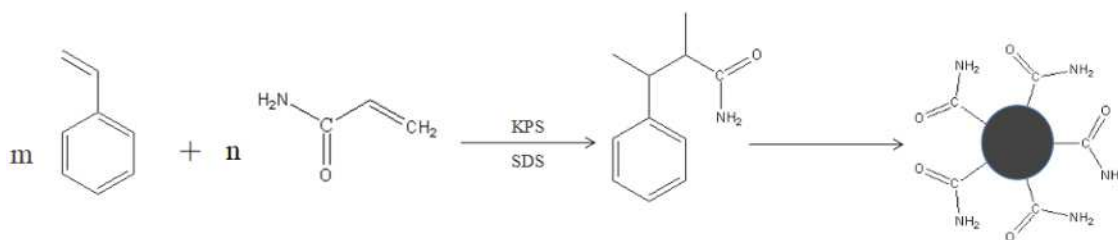


图1 Poly (St-co-AAm) 微球的合成反应路线图

(二) Poly (St-co-AAm) 光子晶体的制备

选取粒径分布均匀的 Poly (St-co-AAm) 微球溶液, 通过垂直沉积自组装的方法可以制备出所需的晶体模板^[8]。将 Poly (St-co-AAm) 微球溶液放入烧杯中, 超声处理 30 分钟, 使溶液微球分散均匀。将处理后的载玻片垂直立于烧杯中, 将烧杯放置在恒温干燥箱中, 随着溶剂的不断挥发, 单分散的微球粒子通过毛细管作用自组装到载玻片表面形成有序阵列。当溶剂挥发完全后, 在载玻片上可得到结构平整且具有特定颜色的三维光子晶体模板。最后将制得的模板置于 80℃ 的恒温干燥箱中干燥 2 小时, 使晶体模板上的微球粒子排列更紧密, 光子晶体膜在载玻片的附着更加牢固。

二、光子晶体的表征

本实验利用粒度仪测量 Poly (St-co-AAm) 微球粒径及均匀性、探究合成过程中不同因素对微球粒径的影响; 利用傅里叶变化红外光谱仪测试基团结构信息, 判断粒子结构是否成功复合; 利用扫描电子显微镜, 观察微球形貌和晶体模板上微球自组装情形; 利用光纤光谱仪检测不同粒径的微球粒子所制备的光子晶体 Bragg 衍射峰波长。

(一) 乳化剂、引发剂、功能单体用量和搅拌速度对微球粒径的影响

通过单一变量法, 分析了乳化剂 SDS、引发剂 KPS、功能单体 AAm、搅拌速度对微球粒径的影响。如表 1、2、3、4 所示, 实验结果表明在一定范围内: 乳化剂 SDS 增加, 微球粒径减小; 引发剂 KPS 增加, 微球粒径减小; 功能单体 AAm 增加, 微球粒径减小; 搅拌速度增大, 微球粒径减小。

表 1 SDS 用量的影响

SDS/g	Size/nm	PDI
0.030	300.0	0.020
0.035	274.1	0.015
0.040	245.0	0.006
0.050	206.6	0.002
0.070	197.5	0.014
0.100	175.0	0.013

表 2 KPS 用量的影响

KPS/g	Size/nm	PDI
0.015	251.6	0.046
0.030	239.7	0.016
0.050	206.6	0.002
0.080	198.7	0.005
0.120	187.5	0.002
0.200	160.0	0.004

表 3 功能单体用量的影响

AAm/g	Size/nm	PDI
0.3	286.7	0.031
0.4	241.0	0.019
0.5	206.6	0.002
0.7	183.1	0.023

表 4 搅拌速度的影响

$v / (r \cdot \min^{-1})$	Size/nm	PDI
250	340.0	0.028
400	251.2	0.019
500	206.6	0.002
600	175.0	0.031

(二) Poly (St-co-AAm) 微球的分析

1. Poly (St-co-AAm) 微球的 FIRT 检测

为检测 Poly (St-co-AAm) 微球是否成功合成, 进行 FIRT 检测, 得到的谱图如图 2。3082、3059、3025、3000 cm^{-1} 处对应苯环中 =CH 的伸缩振动峰, 1600、1582、1492、1452 cm^{-1} 对应苯环中 -C=C- 的伸缩振动峰; 2923 cm^{-1} 处对应 -CH₂- 不对称伸缩振动, 2849 cm^{-1} 处对应 -CH₂-

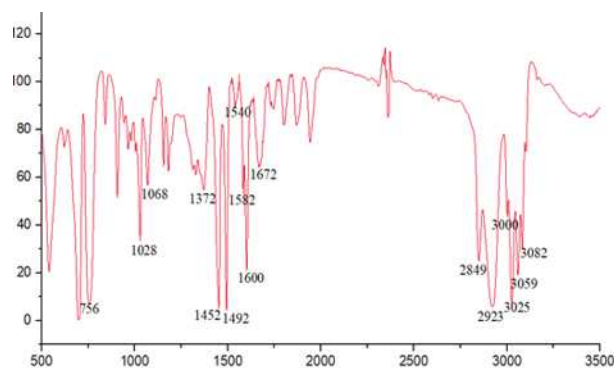


图 2 Poly (St-co-AAm) 微球的红外光谱图

对称收缩振动峰, 1372 cm^{-1} 是 $-\text{CH}$ 弯曲振动; 1068 、 1028 cm^{-1} 是单取代 $=\text{CH}$ 面内变形, 756 cm^{-1} 是单取代 $=\text{CH}$ 面外变形; 1540 、 1600 cm^{-1} 是 $-\text{CONH}-$ 中 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 1672 cm^{-1} 是 $-\text{CONH}-$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰。由红外光谱图分析可知, 合成的纳米粒子由 PS 和 AAm 聚合形成。

2. Poly (St-co-AAm) 微球的形貌分析

采用扫描电镜 (SEM) 对制得的 Poly (St-co-AAm) 微球的表面形貌和粒径大小进行观察与表征。如图3所示, 所制得的微球大多具有良好的球形度、颗粒大小较为均匀、表面较圆滑, 呈现良好的单分散性。小球的规则性对于构造光子晶体有序阵列是十分有利的。

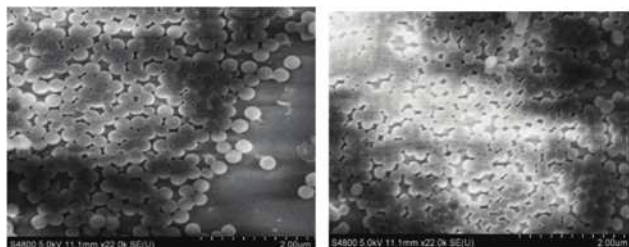


图3 Poly (St-co-AAm) 微球的扫描电镜图

(三) 光子晶体自组装条件优化

胶体微球的自组装过程是一个非常精密的过程, 许多条件参数需要精确控制, 比如自组装过程中乳液质量浓度、温度等。

1. 乳液质量浓度对自组装的影响

分别配制质量浓度为 0.05 、 0.10 、 0.25 、 0.50 、 1.0 、 $3.0\text{ wt}\%$ 的 poly (St-co-AAm) 微球溶液, 超声处理30分钟后, 倒入已用食人鱼溶液 (V浓硫酸: V双氧水=7: 3) 浸泡处理且洗涤干净的小烧杯中, 接着垂直放入亲水的载玻片, 最后放入恒温干燥箱中进行微球自组装, 得到的微球阵列有较大的差异。如图4所示, 低浓度微球溶液自组装得到的光子晶体膜比较薄, 光学性质不够明显, 无法实现“裸眼”可视化。随着微球浓度升高, 光子晶体膜厚度增加, 颜色光泽明显。但是当浓度过高时, 光子晶体膜过厚, 分裂为许多条纹状膜从载玻片上翘起脱

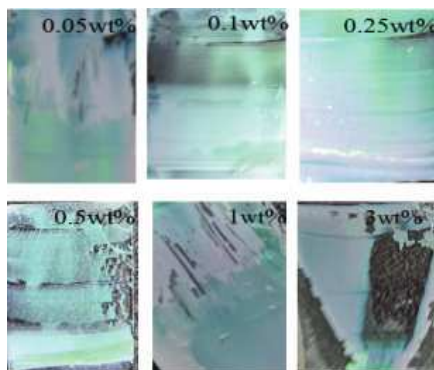


图4 不同质量浓度条件下制得的光子晶体

落, 导致缺陷增加, 不利于其移动和下一步使用。通过比较, 选择质量分数为 $0.25\text{ wt}\%$ 的微球溶液, 此质量浓度条件下制备的光子晶体模板厚度均匀, 不易从载玻片上脱落, 结构色也好。

2. 温度对自组装的影响

温度对于微球的排列方式有着重要的影响, 温度的高低不仅决定微球粒子的热力学自由能大小而且影响溶剂的挥发速度。当温度适当时, 微球粒子具有合适的热力学自由能, 可以达到热力学最稳定的晶格位置, 能得到更有序的光子晶体。控制恒温烘箱温度分别为 40 、 50 、 60 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 对质量浓度为 $0.25\text{ wt}\%$ 的 240 nm 的 Poly (St-co-AAm) 微球乳液进行自组装。结果表明, 温度过低, 溶剂挥发过慢, 组装周期过长, 微球的沉积作用影响也会被放大。而如果温度过高, 微球粒子热力学自由能较高, 溶剂挥发过快, 微球在载玻片上的自组装时间大大缩短, 不能达到热力学最稳定的晶格位置, 导致得到的晶体阵列缺陷十分明显。在同一模板上随意选择3个点, 根据它们的衍射峰重合度来推断模板结构的规整度以及厚度均匀性, 如图5所示, 在温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 光子晶体膜的衍射峰重合性最好, 说明在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下制备的三维光子晶体膜结构规整、厚度均匀。

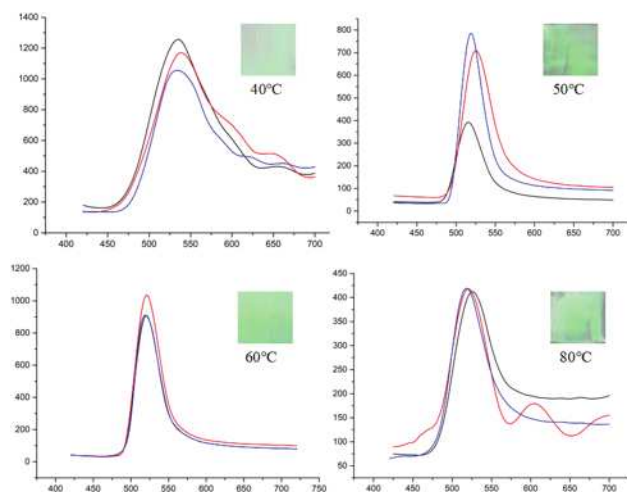


图5 不同温度下光子晶体膜上不同点的衍射峰图和数码照片图

三、光子晶体的分析

(一) 光子晶体的光学性质

根据优化后的自组装条件, 对不同粒径的 $0.25\text{ wt}\%$ 微球粒子在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下分别进行了自组装, 结果表明均可得到有序性良好的光子晶体。我们采用光谱仪可获得不同粒径的 Poly (St-co-AAm) 微球制备的光子晶体模板的最大衍射波长和衍射峰强度, 对于微球排列规整的模板, 可检测到一个形状对称、窄而高的特征衍射峰。

图6显示,微球粒径增加,粒子间晶格参数增大,衍射光发生红移,图中光子晶体的光子禁带位置都处于可见光波区域,对紫外可见光产生强烈的衍射作用,结构色比较明显,人眼可明显观测到它们的表面衍射颜色,分别为蓝色、绿色、黄色和红色,光学性质优异。

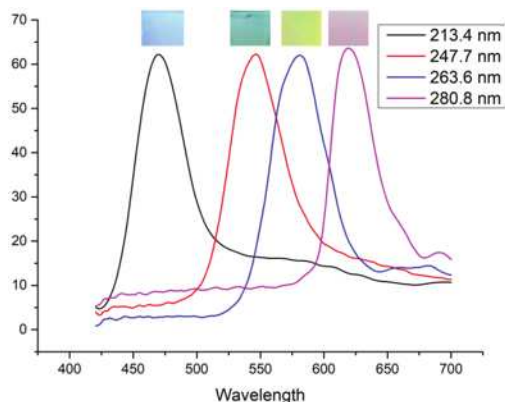


图6 不同粒径微球制备的光子晶体衍射光谱图

(二) 光子晶体的形貌分析

制备低缺陷、结构规整的光子晶体模板是实验成功的先决因素。按照制备Poly (St-co-AAm) 三维光子晶体的最优微球溶液质量浓度0.25 wt%, 自组装温度60℃制备光子晶体模板。图7是Poly (St-co-AAm) 纳米小球经过垂直沉积后在载玻片上形成三维有序层状结构的SEM图像。由图7可看出,小球紧密且有序地堆积在同一平面上,每层的1个纳米微球与6个纳米微球相邻,纳米微球间挤压变形为六边形,形成密排六方结构。总体来说,制备的Poly (St-co-AAm) 晶体模板表面平整、缺陷较少、排列规则紧密,具有较高的质量。

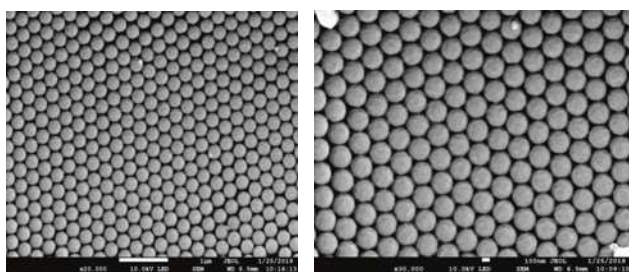


图7 Poly (St-co-AAm) 光子晶体的SEM图

四、结论

以苯乙烯主要单体, 丙烯酰胺为功能单体, 利用乳

液聚合法成功制备分散性好、粒径均匀的聚(苯乙烯-丙烯酰胺)微球。通过单一变量法考察了各因素对微球粒径的影响。乳化剂、引发剂、功能单体含量的增加和搅拌速度增大均会导致微球粒径减小。对微球的自组装条件进行优化, 得到最优微球自组装质量浓度0.25 wt%, 最适温度60℃。扫描电镜对制备的光子晶体进行表征, 显示制备了排列规则紧密、缺陷较少的光子晶体膜。

参考文献:

[1] Yablonovitch E. Photonic band-gap structures[J]. JOSA B, 1993, 10(2): 283-295.

[2] Hong X, Peng Y, Bai J, et al. A novel opal closest-packing photonic crystal for naked-eye glucose detection. Small, 2014, 10(7): 1308-1313

[3] Zhou C, Wang T, Liu J, et al. Molecularly imprinted photonic polymer as an optical sensor to detect chloramphenicol. Analyst, 2012, 137(19): 4469-4474

[4] Subramanian G, Manoharan V N, Thorne J D, et al. Ordered macroporous materials by colloidal assembly: a possible route to photonic bandgap materials. Advanced Materials, 1999, 11(15): 1261-1265

[5] Shin J, Braun P V, Lee W. Fast response photonic crystal pH sensor based on templated photo-polymerized hydrogel inverse opal[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 150(1): 183-190.

[6] Hameed M F O, Azab M Y, Heikal A M, et al. Highly sensitive plasmonic photonic crystal temperature sensor filled with liquid crystal[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2016, 28(1): 59-62.

[7] Watanabe R, Yokoi T, Kobayashi E, et al. Extension of size of monodisperse silica nanospheres and their well-ordered assembly[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 360(1):1-7.

[8] Zhang Y, Ma R, Wei Q, et al. Fabrication of coreshell polymer microspheres of P (St-AAm) and the corresponding photonic crystals films. Acta Polymerica Sinica, 2012, 12(6): 648-652