

## 离子液体聚合胶体晶体的制备及性能

刘捷<sup>1</sup>, 李霞<sup>1,2</sup>, 徐升华<sup>2</sup>, 孙祉伟<sup>2</sup>, 汤克勇<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院 河南 郑州 450001; 2. 中国科学院力学研究所 微重力重点实验室 北京 100080)

摘要: 以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 先通过光引发聚合制备聚丙烯酰胺水凝胶内嵌聚苯乙烯胶体晶体的聚合胶体晶体(PCC), 再将 PCC 与氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑离子液体进行溶剂置换, 制备了离子液体聚合胶体晶体(ILPCC)。采用反射光谱研究了制备过程中聚合胶体晶体结构的变化, 考察了 ILPCC 的压力响应性和压缩性能。研究表明, 离子液体使胶体晶体的带隙先蓝移后红移, 达到平衡时带隙红移 220 nm 以上。离子液体显著改善了聚合胶体晶体的存储稳定性和压缩性能, 为制备干态光子晶体提供了新途径。

关键词: 胶体晶体; 水凝胶; 离子液体; 晶体结构; 压缩性能

中图分类号: O631.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-7555(2017)03-0038-04

作为一类先进的光学传感材料, 以纳米或介观尺度高度有序为结构特征构建的聚合胶体晶体(PCC)<sup>[1]</sup>具有合成的灵活性、结构的可预设性及性质的多样性等优点, 使其有望广泛应用于制造各类物理<sup>[2]</sup>、化学<sup>[3]</sup>和生物传感器<sup>[4]</sup>。由于体系内不同介电常数的介质随空间呈周期性变化, PCC 具有独特的光子禁带及 Bragg 衍射现象, 在自然光下会呈现绚丽的结构色<sup>[5]</sup>。

自 Asher 等利用光引发技术成功制备了非密堆积型聚合胶体晶体以来, 各种基于聚合物凝胶固定胶体晶体的传感和光学材料不断涌现<sup>[6]</sup>。Foulger 等利用聚合物凝胶的粘弹性, 在 PCC 上通过施加外力改变其晶格常数和颜色, 用于制造压力传感器<sup>[7]</sup>。Asher 等利用智能聚合物凝胶受外界刺激时产生的体积胀缩对胶体晶体结构的显著影响, 构建了一系列对外界物理和化学刺激响应的聚合胶体晶体<sup>[8]</sup>。多数情况下, 胶体晶体有序阵列在水相介质中形成, 在光学器件、抗光漂白材料及传感器件等应用中, 经常需要脱除水分以获得在空气中稳定的干态光子晶体, 又被称作合成欧泊(synthetic opal)。但是, 直接干燥以聚合物水凝胶为连续相的非密堆积型 PCC, 会由于凝胶的内应力和结构塌陷导致其内嵌有序结构和光子带隙的消失<sup>[9]</sup>。

本文在光引发聚合制备聚合胶体晶体(PCC)的基础上, 利用亲水性室温离子液体氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑置换 PCC 凝胶中的水, 成功制备了具有强烈结构

色的干态离子液体聚合胶体晶体(ILPCC), 并研究了制备过程中胶体晶体结构的变化规律, 考察了 ILPCC 的压力响应行为和压缩性能。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

苯乙烯: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 减压蒸馏后使用; 苯乙烯磺酸钠: 分析纯, 百灵威科技有限公司; 二甲基亚砜: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 丙烯酰胺 (>95%)、2,2-二乙氧基苯乙酮 (>95%): 分析纯, 日本东京化成工业株式会社; N,N-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸钾: 化学纯, 阿拉丁试剂有限公司; 去离子树脂: G501-X8(D), 美国 Bio-Rad; 氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑: 纯度 99%, 上海成捷化学有限公司。

光纤光谱仪: 上海复享光学股份有限公司 PG2000; 卤钨灯光源: 上海复享光学股份有限公司 HL2000; 紫外线高压汞灯: 175 W, 波长 365 nm, 上海季光特种照明电器厂 GGZ100; 物性测试仪: 英国 Stable Micro System 公司 TA.HD PLUS。

#### 1.2 离子液体聚合胶体晶体的制备

本文所用单分散聚苯乙烯(PS)微球采用无皂乳液聚合法自制<sup>[10]</sup>, 并以苯乙烯磺酸钠为共聚单体以提高微球的表面电荷密度, 微球的平均粒径和多分散指数(PDI)分别为 78 nm 和 0.02。取 5 mL 聚苯乙烯微

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2017.03.007

收稿日期: 2016-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1204504, 51373158); 中国科学院微重力重点实验室开放课题(NML1415KFKT5-5)

通讯联系人: 汤克勇, 主要从事功能及天然高分子材料研究, E-mail: kytang@zzu.edu.cn

球悬浮液,依次与0.5 g 丙烯酰胺 (AM)、0.012 g N,N-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS) 和 20  $\mu\text{L}$  2,2-二乙氧基苯乙酮/二甲基亚砜混合溶液(体积比为1:4)混合,加入少量去离子树脂,通高纯氩气 15 min 并轻微振荡至出现彩虹色散射光。将上述混合溶液注入到用多层 Parafilm 隔开、间距为 1 mm 的石英片之间,夹紧后于室温下用紫外线高压汞灯照射引发聚合 8~10 min 制备 PCC 凝胶膜,并用去离子水反复冲洗凝胶膜以去除未反应的物质。然后将 PCC 凝胶膜在室温下置于氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑 (AMIMCl) 离子液体中(离子液体与凝胶膜的质量比为 150:1),低速磁力搅拌 1.5~2.0 h 待凝胶质量恒定,取出置于硅胶干燥器中静置 24 h,即制得离子液体聚合胶体晶体。

### 1.3 测试与表征

采用光纤光谱仪和卤钨灯光源测量聚合胶体晶体的反射光谱。使用 Y 型光纤联接光谱仪和光源,测量时将 PCC 膜水平放置在载玻片上,入射光垂直于试样表面。

使用物性测试仪表征凝胶膜的压缩性能。将凝胶膜裁成直径约 7 mm 的圆形试样,物性测试仪所配圆形压头(P/5)端部横截面积为 126.68  $\text{mm}^2$  (此为压头与试样的接触面积)。选配物性测试仪的 5 kg 感应元,设定压缩速度 0.2 mm/min,压缩比 40%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备过程中 PCC 的结构变化

直接干燥非密堆积型聚合胶体晶体凝胶时,水分

子在凝胶微孔中较强的毛细力会使 PCC 内产生不均匀的内应力,造成凝胶网络塌陷并破坏内嵌聚苯乙烯颗粒的有序排列,使 PCC 的光子带隙消失,无法制得干态光子晶体<sup>[9]</sup>。离子液体是由阴、阳离子构成的低熔点熔融盐,根据其在水中的溶解性,可以分为亲水性离子液体和疏水性离子液体<sup>[11]</sup>。Fig. 1 所示为聚合胶体晶体凝胶在亲水性离子液体氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑盐中的反射光谱和带隙位置与时间的关系图。以聚丙烯酰胺 (PAM) 水凝胶为连续相的 PCC 凝胶内含有 80% 以上的水分,光子带隙位于 721 nm。由 Fig. 1(a) 和 Fig. 1(b) 可见,在离子液体浸渍的初始阶段(0~3 min),PCC 的带隙先蓝移至 588 nm,继续浸渍则带隙开始红移直至平衡,平衡时的带隙位于 950 nm。

研究表明,在浸入离子液体数分钟后,PCC 凝胶的表观体积收缩明显放缓。PCC 凝胶与离子液体接触时,由于离子液体与水的微观相互作用(氢键、范德华力)在 PCC 表面迅速形成高浓度盐溶液层并扩散进入 PCC 凝胶网络,离子液体的静电屏蔽作用使聚丙烯酰胺链间的斥力减小,改变了凝胶膜内外的渗透压,使 PCC 凝胶快速收缩并脱水。与直接干燥不同的是,离子液体不仅能脱除 PCC 凝胶中的水分,而且在脱水过程中通过传质扩散机制能有效地避免在空气中干燥时凝胶孔洞内和气液界面间较高的毛细力,并维持凝胶网络的均匀收缩。因此,在离子液体浸渍过程中 PCC 的反射光谱都保持着尖锐的衍射峰(如 Fig. 1(a) 所示)。

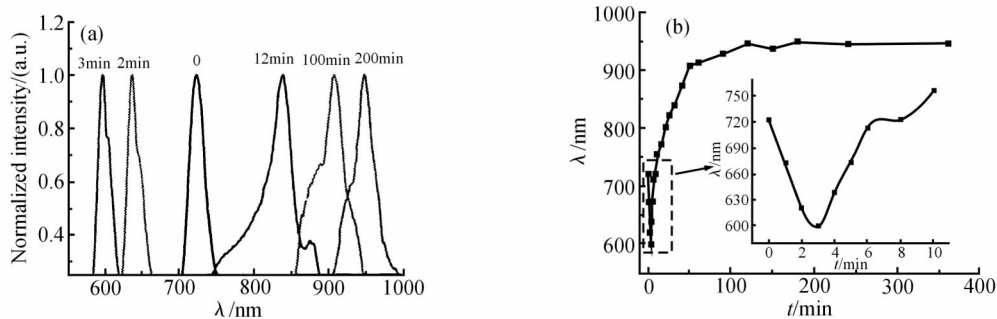


Fig. 1 (a) Reflectance spectra of PCC and (b) dependence of the stop band of PCC in ionic liquid on time

Fig. 2 所示为聚合胶体晶体在离子液体中脱水前后的光学照片。可以看出,PCC 凝胶膜的直径在脱水后减小了约 20%,结构色也发生了明显改变。根据 Bragg 方程:  $\lambda = 2nd\sin\theta$ ,其中  $\lambda$  是反射光谱衍射峰的波长,即带隙位置; $n$  为体系的折射率; $d$  是晶面间距  $\theta$  为衍射角。随着 PCC 凝胶体积的快速收缩,内嵌 PS

胶体微球的间距  $d$  减小,光子带隙发生蓝移。但随着浸渍过程的持续,离子液体通过扩散进入凝胶网络内部直至平衡,使体系折射率增大(水的折射率:1.333; AMIMCl 的折射率:1.547)。根据 Bragg 方程计算可知,体系折射率增加导致的带隙红移约为 120 nm,明显低于 Fig. 1 中观察到的超过 220 nm 的红移。这可

能是由于离子液体进入了胶体晶体晶粒内,增大了胶体晶体的晶面间距,与体系折射率升高因素协同,导致了体系光子带隙的大幅度红移。

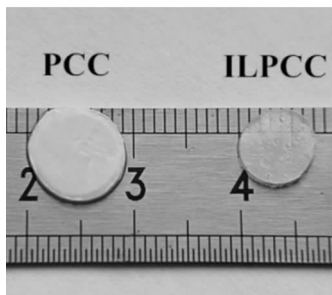


Fig. 2 Photograph of polymerized colloidal crystals and ionic liquid polymerized colloidal crystals

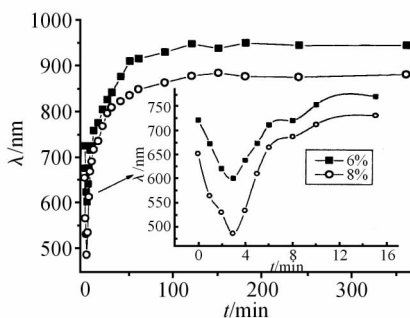


Fig. 3 Dependence of the stop band of PCC with different volume fractions of PS particles in ionic liquid on time

Tab. 1 Changes in parameters of polymerized colloidal crystals before and after dehydration in ionic liquid

Sample	$\lambda_p$ /nm	$\Delta\lambda_p$ /nm	$d$ /nm	$\Delta d$ /nm	$D$ / $\mu\text{m}$
PCC (6%)	721	226	271	44	8.4
ILPCC (6%)	947		315		9.9
PCC (8%)	651	228	244	48	11.1
ILPCC (8%)	879		292		8.9

$\lambda_p$ : stop band wavelength;  $\Delta\lambda_p = \lambda_p(\text{ILPCC}) - \lambda_p(\text{PCC})$ ;  $d$ : lattice spacing;  $\Delta d = d(\text{ILPCC}) - d(\text{PCC})$ ;  $D$ : size of colloidal crystals

### 2.2 PS 微球体积分数的影响

改变 PCC 内嵌 PS 微球的体积分数会使微球间距  $d$  发生变化,则带隙位置也会相应移动。Fig. 3 表明,改变 PS 微球体积分数并不影响 PCC 在离子液体中的带隙变化规律,均为先蓝移后红移。胶体晶体中晶粒尺寸 ( $D$ ) 可由 Scherrer 公式估算:  $D \approx (2\sin\theta/\lambda_s - 2\sin\theta/\lambda_1)^{-1}$ , 其中  $\theta$  为衍射角 (本文中  $\theta = 90^\circ$ ),  $\lambda_s$  和  $\lambda_1$  分别代表反射光谱峰的半峰高处对应光谱的最小波长和最大波长。由 Tab. 1 中聚合胶体晶体的参数数

据可知,ILPCC 的带隙位移量  $\Delta\lambda_p$  超过 220 nm,晶面间距  $d$  增大了 40 nm 以上,证实了上述离子液体可能使晶面间距增大的推测。PS 微球体积分数由 6% 增至 8%,PCC 和 ILPCC 的带隙位移量及晶面间距改变量接近,但不同体积分数 PCC 在离子液体浸渍前后的晶粒尺寸变化规律不一致,可能与离子液体对胶体晶体晶粒边界的不均匀浸蚀有关。

### 2.3 ILPCC 的存储稳定性

将 PCC 水凝胶置于空气中时,水分的挥发会使其迅速改变其原有的有序结构和结构色。而离子液体几乎不挥发,且离子液体与聚丙烯酰胺之间存在氢键等相互作用,使 ILPCC 在空气中长时间放置几乎没有质量损失。Fig. 4 是离子液体胶体晶体在 30% RH 空气中的反射光谱随时间的变化图。可以看出,在离子液体中达到平衡的 ILPCC 可以在空气中长时间保存,并能保持其光谱特性和晶格常数不变。

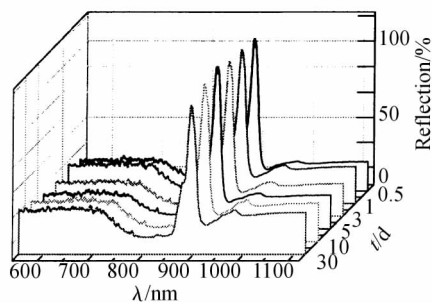


Fig. 4 Reflection spectra of ILPCC at different time in air (RH = 30%)

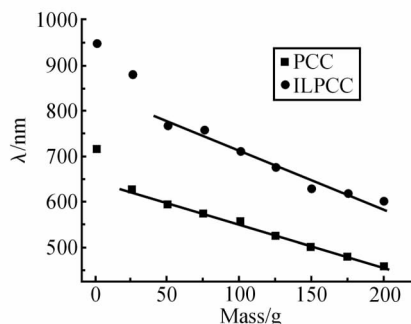


Fig. 5 Changes in reflectance spectra of PCC and ILPCC under external pressure

### 2.4 压力响应性

在外力作用下,凝胶内嵌胶体晶体的晶格间距发生变化,将引起其带隙位置的移动,宏观上表现为结构色的变化。在垂直于凝胶膜表面的压力作用下,凝胶被压缩并使垂直方向的晶格间距  $d$  减小,根据 Bragg 方程可知其衍射峰应发生蓝移。Fig. 5 给出了 PCC 和 ILPCC 凝胶在外压力下的衍射峰波长与外压力的关系

图。在压力较小时,其禁带的蓝移较快,当外压力超过 25 g 后,PCC 和 ILPCC 的衍射峰波长-压力图呈线性关系。由 Fig. 5 还可以看出,ILPCC 在承受 200 g 外力时的衍射峰波长仍高达 598 nm,表明其衍射峰在可见光范围内仍有很大的蓝移空间,因而能够响应更高的外压力。

### 2.5 压缩性能

Fig. 6 是 PCC 和 ILPCC 凝胶膜压缩的应力-应变曲线。可以看到,在低应变区,PCC 和 ILPCC 的应变与应力基本都成正比,当应变达到约 10% 以后,ILPCC 凝胶膜的应力-应变曲线不再呈线性关系,其压应力随应变的增加迅速提高。可见,离子液体的脱水效应改善了凝胶的压缩强度,通过求取应力-应变曲线直线部分的斜率可得 PCC 和 ILPCC 凝胶的压缩模量,分别为 10.0 kPa 和 24.3 kPa。

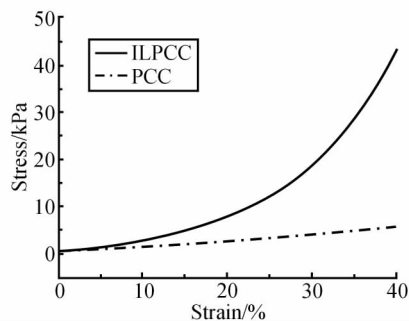


Fig. 6 Stress-strain curves of PCC and ILPCC

### 3 结论

在光引发聚合制备聚丙烯酰胺为连续相的聚合胶体晶体的基础上,基于离子液体的吸水性和稳定性,制备了干态离子液体聚合胶体晶体,保持了胶体晶体的周期性有序结构和光学特征。离子液体使胶体晶体的带隙先蓝移后红移,达到平衡时的带隙红移 220 nm 以上。离子液体聚合胶体晶体对外加压力有较好的响应性,离子液体显著改善了聚合胶体晶体的存储稳定性和压缩性能。这为制备稳定的干态光子晶体提供了新途径。

### 参考文献:

- [1] Asher S A, Holtz J H, Liu L, *et al.* Self-assembly motif for creating submicron periodic materials. *Polymerized crystalline colloidal arrays* [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 4997-4998.
- [2] 虎桂芳,王建颖,周谧,等. 聚合物凝胶光子晶体及其对物理环境的响应[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(4): 14-18. Hu G F, Wang J Y, Zhou M, *et al.* Polymer gel photonic crystals and the response to physical conditions [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2008, 24(4): 14-18.
- [3] 王建颖,周谧,高建平. 化学响应性光子晶体[J]. *高分子通报*, 2006(11): 44-51. Wang J Y, Zhou M, Gao J P. Chemical responsive photonic crystals [J]. *Polymer Bulletin*, 2006(11): 44-51.
- [4] Fenzl C, Hirsch T, Wolfbeis O S. Photonic crystals for chemical sensing and biosensing [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53: 3318-3335.
- [5] Kinoshita S, Yoshioka S, Kawagoe K. Mechanisms of structural colour in the morpho butterfly: cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale [J]. *Proc. R. Soc. Ser. B*, 2002, 269: 1417-1421.
- [6] Holtz J H, Asher S A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials [J]. *Nature*, 1997, 389: 829-832.
- [7] Foulger S H, Jiang P, Lattam A, *et al.* Photonic crystal composites with reversible high-frequency stop band shifts [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 685-689.
- [8] Weissman J M, Sunkara H B, Tse A S, *et al.* Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials [J]. *Science*, 1996, 274: 959-960.
- [9] Kanai T, Sawada T. New route to produce dry colloidal crystals without cracks [J]. *Langmuir*, 2009, 25: 13315-13317.
- [10] Branco L C, Rosa J N, Moura Ramos J J, *et al.* Preparation and characterization of new temperature ionic liquids [J]. *Chem. Eur. J.*, 2002, 8: 3671-3677.
- [11] Kim J H, Chainey M, El-Aasser, M S, *et al.* Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonate [J]. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1992, 30: 171-183.

(下转第 47 页。to be continued on P. 47)

- [15] 柳鹤,王素力,姜鲁华,等. 碱性燃料电池用 PFA 基季铵类阴离子交换膜的稳定性 [J]. 中国科学: 化学, 2011, 41 (12): 1857-1863.  
Liu H, Wang S L, Jiang L H, *et al.* The stability of poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) based anion exchange membranes used for alkaline fuel cell [J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2011, 41(12): 1857-1863.
- [16] 伍艳辉,张海峰,谭惠芬,等. 季铵化壳聚糖-聚乙烯醇阴离子交换膜的性能[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(1): 41-46.  
Wu Y H, Zhang H F, Tan H F, *et al.* Preparation and characterization of anion exchange membranes from quaternized chitosan and poly(vinyl alcohol) [J]. *Membrane Science and Technology*, 2011, 31(1): 41-46.

## Preparation and Performance of Alkaline Composite Membrane with Polyvinyl Alcohol / [Nbmd]OH

Jun Cui, Lihao Chen, Wen Tan, Jilin Wang, Lulu Wang, Ruijiang Feng

(School of Petroleum and Chemical Technology, College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**ABSTRACT:** A new [Nbmd]OH basic dicationic morpholine ionic liquid (IL) was synthesized with morpholine and bromododecane. The alkaline composite membrane with [Nbmd]OH and polyvinyl alcohol (PVA) as materials was prepared by solution casting method. The membranes were characterized by thermo gravity analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM). The water uptake, swelling ratio and electrical conductivity of the membrane were investigated with different content of [Nbmd]OH ionic liquid. The results reveal that the water uptake and electrical conductivity increase with increase of the IL content. The water uptake and tensile strength are 455.8% and 23 MPa, respectively. And the optimum electrical conductivity  $2.11 \times 10^{-3}$  S/cm is obtained at 70 °C, with the content of IL 20%. Therefore, the conductivity of the membrane is improved, but the tensile strength decreases by introduce of the Gemini alkaline ionic liquid.

**Keywords:** ionic liquid; polyvinyl alcohol; anion exchange membrane; electrical conductivity

(上接第 41 页。continued from p.41)

## Preparation and Properties of Ionic Liquid Polymerized Colloidal Crystals

Jie Liu<sup>1</sup>, Xia Li<sup>1,2</sup>, Shenghua Xu<sup>2</sup>, Zhiwei Sun<sup>2</sup>, Keyong Tang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Key Laboratory of Microgravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**ABSTRACT:** The polymerized colloidal crystals (PCC) was prepared by photo-induced polymerization of acrylamide with embedded polystyrene colloidal crystals using N,N'-methylenebis(2-propenamide) as cross-linker, and PCC was then put into 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AMIMCl) ionic liquid for solvent substitution to fabricate the ionic liquid polymerized colloidal crystals (ILPCC). The reflection spectrum was employed to study changes in structure of PCC during preparation, the pressure response and compression property were also investigated. The results show that the stop band of ILPCC is first blue shift followed by red shift in ionic liquid. The red shift is more than 220 nm at equilibrium. Ionic liquid significantly improves the storage stability and compression performance of PCC, which provides a new method for obtaining dry photonic crystals.

**Keywords:** colloidal crystal; hydrogel; ionic liquid; crystal structure; compression performance