

Прямые опалоподобные структуры из монодисперсных полимерных частиц и синтез инвертированных структур на их основе

© А.Ю. Меньшикова¹, Н.Н. Шевченко¹, И.В. Бугаков¹, А.В. Якиманский¹, А.В. Селькин²

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: asya@hq.macro.ru

На основе монодисперсных частиц сополимеров стирола с метакриловой кислотой получены трехмерные периодические твердотельные пленочные структуры с гранецентрированной кубической решеткой высокой степени совершенства. Показано, что эти структуры могут быть успешно применены не только в качестве модельных объектов при исследовании особенностей распространения света в фотонных кристаллах, но также в качестве темплатов для синтеза инвертированных опалоподобных структур. Прослежено влияние степени гидрофиллизации поверхностного слоя полимерных частиц, образующих полимерный темплат, а также условий темплатного синтеза на качество инвертированных опалоподобных структур на основе TiO_2 .

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы (госконтракт № 02.740.11.0384) и программы Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ на 2010 г.

1. Введение

Способность монодисперсных частиц к самосборке представляет интерес для нанотехнологии как перспективный путь к созданию новых материалов с иерархической структурой [1–4]. В частности, формирование трехмерных периодических твердотельных структур, проявляющих свойства фотонных кристаллов (ФК), возможно за счет самосборки как неорганических, так и полимерных частиц. В качестве перспективных материалов для получения необходимых фотонно-кристаллических свойств рассматривают синтетические опалы со структурой гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки, образованной плотноупакованными шарами аморфного SiO_2 субмикронного диаметра [5,6]. Однако высокая плотность SiO_2 приводит к оседанию частиц в процессе самосборки. Кроме того, существующие методы синтеза частиц кремнезема субмикронного диаметра не позволяют достичь достаточно узкого распределения по размерам, а при их самосборке в результате беспорядочного наложения гексагональных слоев частиц (111) вдоль оси роста образца происходит образование зеркальных двойников ГЦК-упаковки [7]. Все это обуславливает возникновение напряжений и дефектов в формируемой решетке.

Напротив, низкая плотность полимерных частиц с узким распределением по размерам и контролируемой структурой поверхностного слоя позволяет избежать образования дефектов при их самосборке в периодическую коллоидную структуру из водных или спиртовых дисперсий [8–12].

Опалоподобные структуры из монодисперсных полимерных частиц не обладают высоким диэлектрическим контрастом, а неорганические полупроводниковые материалы, обеспечивающие высокий диэлектрический контраст на границе с воздухом (TiO_2 , ZnS , CdSe , CdTe),

не всегда могут быть получены в виде однородных по размеру и форме частиц, проявляющих способность к самосборке. Поэтому для обеспечения высокого диэлектрического контраста при низкой дефектности решетки ФК целесообразно развивать методы получения гетеро- и инвертированных структур ФК путем инфильтрации растворов целевых веществ или прекурсоров для их темплатного синтеза в межчастичное пространство полимерного шаблона с опалоподобной структурой [13–17]. При этом гидрофильная поверхность частиц в полимерном шаблоне может способствовать инфильтрации в его межчастичное пространство жидких сред, необходимых для синтеза инвертированной опалоподобной матрицы, за счет капиллярных сил.

Целью настоящей работы является исследование темплатного синтеза инвертированной опалоподобной структуры TiO_2 с использованием в качестве шаблона прямой опалоподобной структуры из частиц сополимера стирола с метакриловой кислотой — $\text{Poly}(\text{St-co-MAA})$, поскольку ранее нами было показано, что они формируют наиболее совершенные опалоподобные структуры [8–12]. При этом представляло интерес выявить влияние степени гидрофиллизации поверхностного слоя частиц, образующих прямую опалоподобную матрицу, а также условий темплатного синтеза на качество инвертированных опалоподобных структур на основе TiO_2 .

2. Эксперимент

Монодисперсные полимерные частицы диаметром от 250 до 331 nm были получены методом безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации стирола (St) с метакриловой кислотой (MAA) в присутствии в реакционной системе в качестве регулятора роста цепи гидрофобного диаминдибензидисульфида (APS) или гидрофильной тиогликолевой кислоты (TGA) (см. таблицу).

Массовое соотношение мономеров к воде в реакционной системе составляло 5.5 wt.%, соотношение сомономеров МАА/St — 6.6 wt.%, в качестве инициатора полимеризации использовали персульфат калия в концентрации 0.092 wt.% на водную фазу, а исходное значение pH реакционной смеси составляло 11.5–11.6. Подробная методика синтеза частиц и первые данные по влиянию условий сополимеризации на диаметр и распределение частиц по размерам описаны в работе [11].

Диаметры частиц определялись просвечивающей электронной микроскопией (микроскоп JEM 100 S фирмы „JEOL“, Япония) (рис. 1, а). Исходя из диаметра более чем 600 частиц рассчитывали среднеквадратичную дисперсию σ и коэффициент полидисперсности ($k = D_w/D_n$, где D_w и D_n — среднемассовый и среднечисленный диаметры частиц). Кроме того, диаметр образцов частиц в водной дисперсии (D_d), а также их индексы полидисперсности (PDI) оценивали методом динамического светорассеяния на анализаторе Malvern Zetasizer Nano-ZS (Великобритания) (см. таблицу). С помощью этого прибора проводили также измерения ζ -потенциала частиц. Для этого в 5 ml раствора NaCl (10^{-3} M) с различными значениями pH добавляли 20 μ l исследуемой полимерной дисперсии, помещали в кювету и проводили измерения при 25°C.

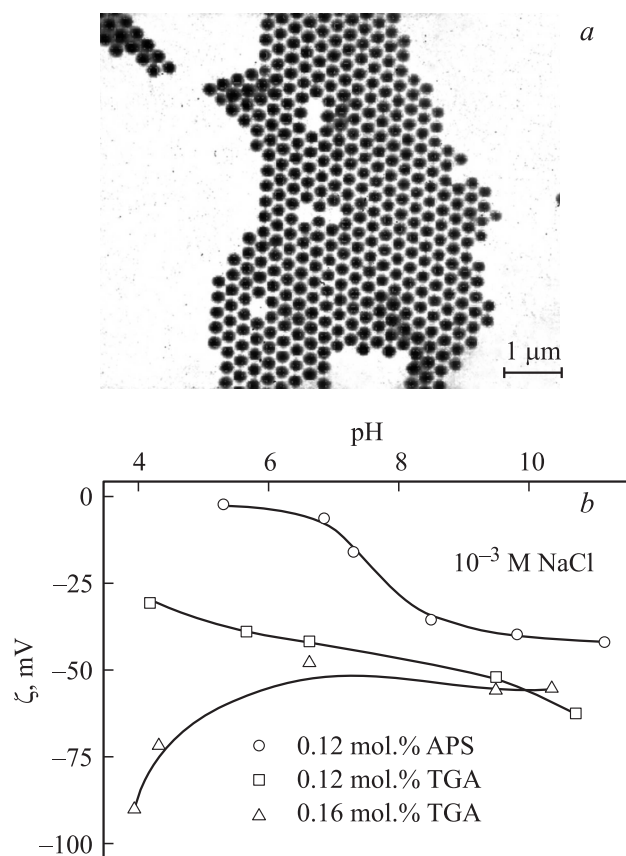


Рис. 1. Типичная электронная микрофотография частиц Poly(St-co-MAA) (а) и влияние pH на их ζ -потенциал в зависимости от содержания TGA и APS в реакционной смеси (б).

Условия синтеза и свойства полученных частиц Poly(St-co-MAA)

Номер опыта	Условия сополимеризации		D_n , nm	D_w/D_n	σ , %	D_d , nm	PDI
	T , °C	Регулятор роста цепи/стирол					
1	80	APS(0.12 mol.%)	250	1.00007	0.8	281	0.007
2	80	TGA(0.12 mol.%)	331	1.00040	2.0	385	0.009
3	70	TGA(0.16 mol.%)	320	1.00003	0.6	330	0.023

Примечание. PDI — индекс полидисперсности.

Для формирования прямых опалоподобных структур объем 150–200 μ l дисперсии частиц в воде (концентрация 1 wt.%) наносили на стеклянные подложки, предварительно обезжиренные хромовой смесью, промытые бидистиллированной водой и высушенные при комнатной температуре. Дисперсионную среду испаряли в течение 15–20 min при 40°C.

Инфильтрацию раствора прекурсора (1–2 wt.% тетрабутоксид титана) в этиловом спирте в межчастичное пространство полученных прямых опалоподобных структур проводили при горизонтальном или вертикальном положении стекла с нанесенной на него тонкопленочной структурой в чашках Петри или бюксах, помещенных в эксикатор при пониженном давлении (водоструйный насос). Раствор тетрабутоксид титана готовили в абсолютизированном этиловом спирте, поскольку присутствие даже следовых количеств воды приводило к его быстрому гидролизу в неконтролируемых условиях. С целью образования наночастиц TiO_2 непосредственно в межчастичном пространстве пленочных структур после инфильтрации образец выдерживали в эксикаторе в течение суток для одновременного гидролиза $Ti(OBu)_4$ и испарения этилового и бутилового спиртов. В результате были получены полимерно-неорганические композитные структуры, которые медленно нагревали до 450°C (2°C/min) и выдерживали при этой температуре в течение 3 h. Для разных образцов проводился отжиг при атмосферном давлении и в вакууме.

Полученные прямые и инвертированные опалоподобные структуры исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп Quanta Inspect, фирмы FEI Company).

3. Обсуждение результатов

Полученные частицы Poly(St-co-MAA) (см. таблицу) существенно отличаются от частиц обычного полистирола, поскольку их поверхностный слой обогащен звеньями гидрофильного сомономера (MAA), которые распределены по длине цепей сополимера. Используемые регуляторы роста цепи обеспечивают дополнительные реакции обрыва растущих олигомерных или полимерных радикалов, вводя в цепи в качестве концевых функциональные группы, содержащиеся в составе APS

или TGA. Участие формируемых таким образом олигомерных поверхностно-активных веществ в образовании первичных ядер ускоряет процесс зародышеобразования, что позволяет избежать преобладающей полимеризации MAA в растворе и связанного с этим уширения распределения частиц по размерам. В результате получены три образца частиц Poly(*St-co*-MAA) со среднеквадратичной дисперсией диаметра 1–2% (см. таблицу).

Вместе с тем концы сополимерных цепей, оборванных с участием APS, оказываются гидрофобными и преимущественно локализируются внутри частиц, тогда как TGA обеспечивает формирование концевых карбоксильных групп. Следует отметить, что карбоксильные группы цепей сополимера стремятся локализоваться на поверхности раздела водной фазы и растущей полимеромономерной частицы, что в конечном итоге обеспечивает дополнительную гидрофилизацию поверхностного слоя частиц Poly(*St-co*-MAA). Обогащение этого слоя не только звеньями MAA в составе полимерных цепей (образец № 1), но также цепями с концевыми карбоксильными группами (образец № 2) приводит к формированию на частицах более лабильного поверхностного слоя, в котором такие цепи обладают повышенной конформационной подвижностью. Это проявляется в возрастании различия между значениями D_n и D_d для образца № 2 по сравнению с образцом № 1 (см. таблицу). При этом способность полимерных цепей поверхностного слоя выдвигаться в водную фазу определяется степенью ионизации карбоксильных групп и количеством противоионов в водной среде, в результате объем такого слоя является функцией pH и ионной силы [18,19].

С увеличением содержания TGA в реакционной смеси от 0.12 до 0.16 mol.% (образцы № 2 и 3 в таблице), напротив, происходит уменьшение различия между значениями D_n и D_d . Мы полагаем, что существенное набухание поверхностного слоя частиц образца № 3 в водной среде приводит к их „сплющиванию“ при нанесении на подложку и высушивании, несколько повышая значение D_n , полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

Заметное изменение структуры поверхности частиц отражается также на характере зависимостей ξ -потенциала от pH-среды (рис. 1, *b*). При переходе от гидрофобного APS к TGA и далее с увеличением содержания TGA в реакционной смеси поверхностный слой частиц становится более гидрофильным за счет увеличения в нем доли цепей сополимера с концевыми карбоксильными группами. При этом в слабощелочной области pH отрицательные значения ξ -потенциалов частиц, полученных при 0.16 mol.% TGA в реакционной смеси, даже возрастают, несмотря на падение степени ионизации карбоксильных групп. Этот экспериментальный факт может быть обусловлен тем, что при уменьшении pH снижается отталкивание заряженных полимерных цепей поверхностного слоя, в результате они поджимаются к поверхности частиц, а противоионы

выходят из межцепного пространства в водную фазу, при этом плотность ионизированных карбоксильных групп у плоскости скольжения фаз даже возрастает.

Все три типа полученных частиц Poly(*St-co*-MAA) в результате самосборки на стекле формировали прямые опалоподобные структуры высокой степени совершенства (рис. 2, *a-c*). Для полимерных ФК из частиц, синтезированных при 0.12 mol.% ASP или TGA в реакционной смеси, в качестве неразрушающего метода контроля структуры был применен метод оптической спектроскопии (спектры отражения) [20–22]. Тот факт, что в спектрах брэгговского отражения света четко регистрируются эффекты многоволновой дифракции от двух систем узловых плоскостей (111) и (11 $\bar{1}$), проявляющиеся в виде дублетной структуры пиков отражения, свидетельствует о том, что исследованные образцы обладают довольно совершенной ГЦК-решеткой. Спектральное положение и форма пиков хорошо воспроизводятся в количественных расчетах, выполненных в рамках динамической теории многоволновой дифракции, обобщенной на случай высококонтрастных пространственно-периодических диэлектрических материалов [21]. Результаты количественного сопоставления экспериментальных и расчетных спектров указывают на то, что именно узловые плоскости ГЦК-решетки определяют наблюдаемые в наших экспериментах эффекты.

С другой стороны, следует отметить, что значение коэффициента брэгговского отражения в максимумах пиков дифракции для исследованных образцов, как правило, не превышает 70–80%, в то время как для идеальной фотонно-кристаллической структуры следует ожидать 100% значения. Не вдаваясь в детали возможных причин структурного разупорядочения исследованных образцов, отметим только, что такое разупорядочение должно приводить к диффузной составляющей рассеянного света и, как следствие, к ослаблению потоков электромагнитной энергии в направлениях дифракции, определяемых регулярной решеткой. В теоретических расчетах такого рода потери учитываются феноменологически путем включения в среднюю диэлектрическую проницаемость ФК небольшой мнимой добавки [21].

Численный анализ спектров независимо показал, что в полученных полимерных ФК деформация частиц при взаимопроникновении их поверхностных слоев (рис. 2, *d*) составляет 3–10% от исходного диаметра D_n [20,21], причем при переходе к частицам с более гидрофильным поверхностным слоем „усадка“ частиц при испарении дисперсионной среды и формировании ими твердотельных опалоподобных структур возрастает. Следует отметить, что зацепление гидрофильных полимерных цепей соседних частиц может происходить еще до испарения дисперсионной среды на стадии образования в ней периодической коллоидной структуры, что упрочняет формируемый на ее основе ФК. Кроме того, обогащение поверхностного слоя полимера карбоксильными группами повышает адгезию частиц к стеклянной подложке. Следы адгезионных и межчастичных контактов размером 50–70 nm хорошо видны на рис. 2, *d*.

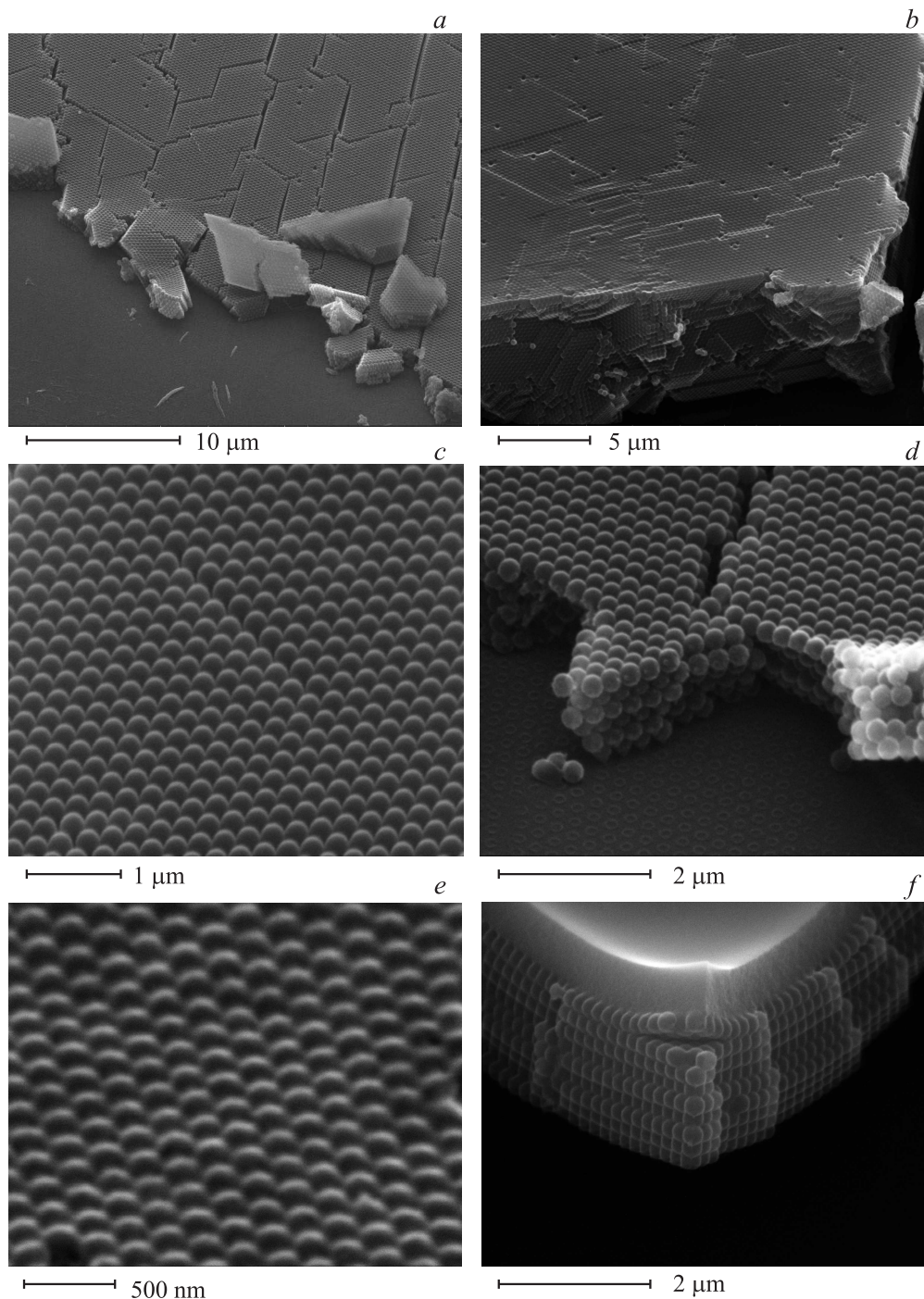


Рис. 2. Типичная опалоподобная структура из частиц Poly(St-co-MAA), полученных при содержании в реакционной смеси 0.16 mol.% TGA по отношению к стиролу (*a* — доменная структура, *b* — вид сбоку, *c* — вид сверху, *d* — следы контактов частиц с подложкой и межчастичных контактов на сколе), и композит, содержащий TiO₂ в межчастичном пространстве полимерного шаблона (*e* — вид сверху, *f* — вид сбоку на скол и пленку TiO₂ на поверхности опалоподобной структуры).

Таким образом, гидрофилизация поверхностного слоя частиц обеспечивает сохранение регулярной структуры ФК при заполнении его спиртом. Низкий диэлектрический контраст внутри пленки ФК в спирте позволил впервые наблюдать при определенном угле падения в *p*-поляризованном свете исчезновение брэгговского пика

(аналог эффекта Брюстера), что также подтверждает совершенство прямой опалоподобной структуры на основе полученных частиц [21].

Для создания полимерного шаблона, необходимого для получения инвертированной опалоподобной структуры, применялись частицы с наиболее гидрофильным

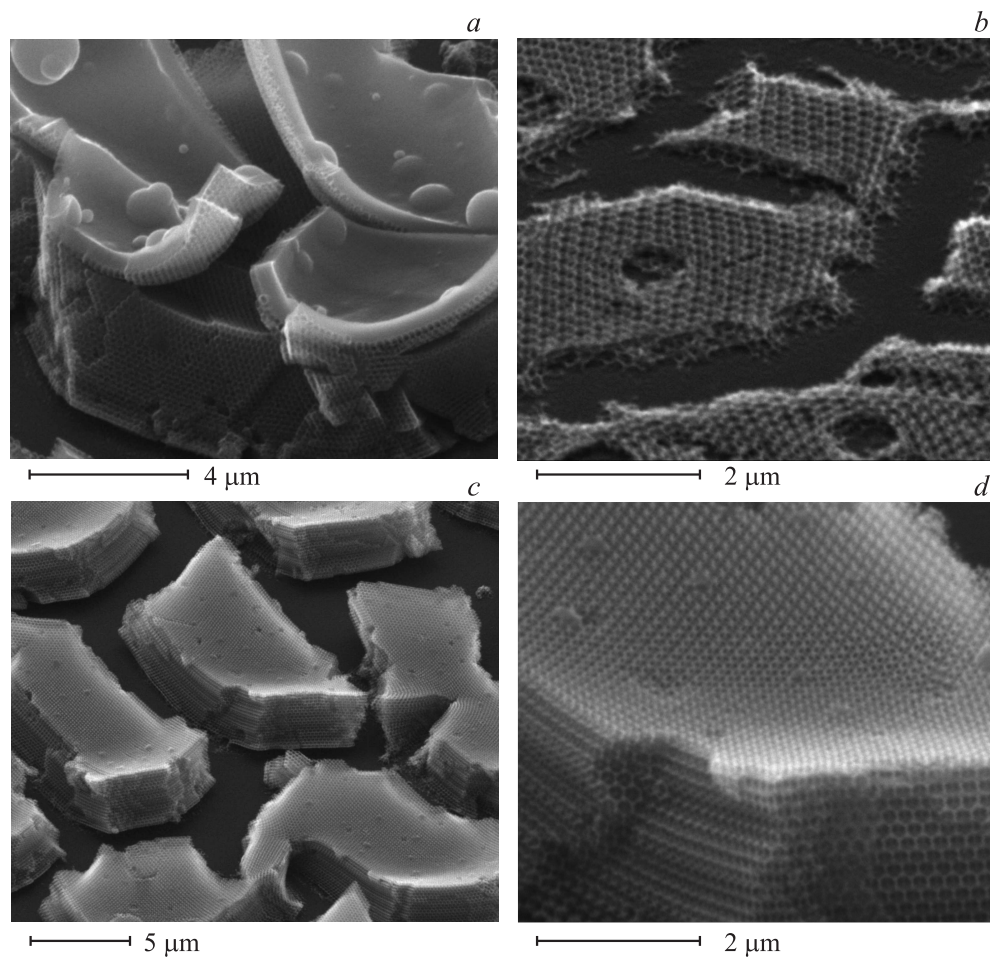


Рис. 3. Опалоподобные инвертированные структуры из анатаза, полученные при горизонтальной (*a, b*) и вертикальной (*c, d*) ориентации образца в растворе прекурсора с концентрацией 2 (*a*) и 1 wt.% (*b-d*). Отжиг производился при атмосферном давлении (*a, c, d*) и в вакууме (*b*). *a* — деформация из-за наличия пленки TiO_2 на поверхности, *b* — деформация, обусловленная недостатком прекурсора в межчастичном пространстве шаблона, *c* — доменная структура повторяет структуру шаблона, *d* — регулярная инвертированная структура из анатаза.

слоем, полученные при 0.16 mol.% TGA в реакционной смеси. Сформированные на основе такого шаблона опалоподобные гетероструктуры представлены на рис. 2, *e, f*. При их термообработке происходила деструкция полимера с испарением олигомерных продуктов и одновременной кристаллизацией аморфного TiO_2 в анатаз, что было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. В результате получены инвертированные опалоподобные структуры с пустотами на месте полимерных частиц исходного шаблона. Качество этих структур существенно зависит от концентрации прекурсора в растворе, ориентации шаблона и внешнего давления: при избытке прекурсора и горизонтальной ориентации шаблона на поверхности инвертированной структуры формируются пленки TiO_2 (рис. 3, *a*), а при его недостатке и быстром испарении продуктов деструкции темплата при пониженном давлении регулярная структура нарушается (рис. 3, *b*). Размер доменов полимерного шаблона (рис. 2, *a*) воспроизводится в инвертированном образце (рис. 3, *c*). Вследствие усадки материала при термообра-

ботке период структуры несколько уменьшается и между доменами образуются зазоры. Однако в оптимальных условиях удается получить достаточно совершенную инвертированную опалоподобную структуру (рис. 3, *d*).

4. Заключение

Проведенное исследование показало, что использование гидрофильного сомомера (метакриловой кислоты) и регуляторов роста цепи на стадии синтеза полимерных частиц существенно ускоряет и облегчает процесс их последующей самосборки в прямые опалоподобные структуры высокой степени совершенства, которые в свою очередь могут быть успешно использованы в качестве шаблонов для синтеза инвертированных структур из неорганического материала (анатаз), причем на всех стадиях синтеза определяющую роль играют гидрофилизация поверхностного слоя частиц и их поверхностный заряд, обусловленный ионизацией функциональных групп в дисперсионной среде.

Список литературы

- [1] The chemistry of nanostructured materials / Ed. Peidong Yang. World Scientific Publishing Co, New Jersey–London–Singapore (2003). 386 p.
- [2] Nanomaterials and supramolecular structures. Physics, chemistry, and applications / Eds A.P. Shpar, G.V. Kurduimov, P.P. Gorbyk. Springer, Heidelberg–London–N.Y. (2009). 420 p.
- [3] Colloids and colloid assemblies / Ed. F. Caruso. Wiley–VCH, Weinheim (2004). 621 p.
- [4] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu. *Adv. Mater.* **12**, 562 (2000).
- [5] Y.H. Ye, S. Badilescu, V.V. Truong. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 616 (2002).
- [6] O.D. Velev, A.M. Lenhoff. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **5**, 56 (2000).
- [7] A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, V.A. Kosobukin, K.B. Samusev, D.E. Usnyat, M.F. Limonov. *Phys. Rev. B* **70**, 113 104 (2004).
- [8] C.E. Reese, C.D. Guerrero, J.M. Weissman, K. Lee, S.A. Asher. *J. Colloid Interface Sci.* **232**, 76 (2000).
- [9] A.Yu. Menshikova. *Рос. нанотехнологии* **5**, 1–2, 52 (2010).
- [10] А.Ю. Меньшикова, Б.М. Шабсельс, Т.Г. Евсеева, Н.Н. Шевченко, А.Ю. Билибин. *ЖПХ* **78**, 161 (2004).
- [11] А.Ю. Меньшикова, А.Ю. Билибин, Н.Н. Шевченко, Б.М. Шабсельс, Т.Г. Евсеева, А.Г. Баженова, А.В. Селькин. *Высокомолекуляр. соединения А* **48**, 1579 (2006).
- [12] A.Yu. Menshikova, B.M. Shabsels, N.N. Shevchenko, A.G. Bazhenove, A.V. Pevtsov, A.V. Sel'kin, A.Yu. Bilibin. *Colloids Surf. A* **298**, 27 (2007).
- [13] G. Waterhouse, M. Waterland. *Polyhedron* **26**, 356 (2007).
- [14] A. Stein, R.C. Schroden. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5**, 553 (2001).
- [15] G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M.M. Sigalas, K.M. Ho. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1383 (2002).
- [16] R.C. Schroden, M. Al-Daous, C.F. Blanford, A. Stein. *Chem. Mater.* **14**, 3305 (2002).
- [17] J.L.L. Chen, G. von Freymann, S.Y. Choi, V. Kitaev, G.A. Ozin. *Adv. Mater.* **18**, 1915 (2006).
- [18] R. Hidalgo-Alvarez, A. Martin-Rodriguez, A. Fernandez, D. Bastos, F. Martinez, F.J. de las Nieves. *Adv. Colloid Interface Sci.* **67**, 1 (1996).
- [19] J.S. Husband, J.M. Adams. *Colloid Polym. Sci.* **270**, 1194 (1992).
- [20] А.В. Селькин, А.Ю. Билибин, А.Ю. Меньшикова, Ю.А. Пашков, Н.Н. Шевченко, А.Г. Баженова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **69**, 1111 (2005).
- [21] А.Г. Баженова, А.В. Селькин, А.Ю. Меньшикова, Н.Н. Шевченко. *ФТТ* **49**, 2010 (2007).
- [22] А.Г. Баженова, А.Ю. Меньшикова, А.В. Селькин, В.Г. Федотов, Н.Н. Шевченко, А.В. Якиманский. *Химия высоких энергий* **42**, 4, 27 (2008).

Публикация материалов Конференции завершена.