

软物质自组装 相关问题研究

马文杰 王学武 著

0648
20

HEUP 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

013039051

0648

20

软物质自组装相关问题研究

马文杰 王学武 著



0648

20

哈尔滨工程大学出版社



北航

C1647936

120680810

内 容 简 介

本书主要介绍与软物质自组装相关的一些问题,着重研究了以下内容:对流对胶体悬浮液干燥花样形成的影响;薄层胶体悬浮液干燥过程观察及影响因素研究;有序结构的表面生长有序结构的生物矿物晶体研究探索。本书将科普与专业知识相结合,在总结大量中外相关文献的同时,也介绍了作者近年来在软物质自组装研究方面的成果。

本书适合化学、材料、生物等专业的研究人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

软物质自组装相关问题研究/马文杰,王学武著.
—哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2013.1
ISBN 978-7-5661-0519-6

I. ①软… II. ①马…②王… III. ①胶体化学-研究
IV. ①O648

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 017085 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 6.75
字 数 101 千字
版 次 2013 年 1 月第 1 版
印 次 2013 年 1 月第 1 次印刷
定 价 16.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

软物质由于其柔软且易于自组装、设计和控制等特点,为新材料制备提供了大量的挑战和机遇。软物质最显著的特性是能自组装形成有序结构。

本书内容围绕着软物质自组装这一热门课题,第1章绪论部分概述了软物质的自组织、胶体自组装、胶体悬浮液干燥花样形成机制的研究现状,光子晶体的研究现状、应用前景和制备方法,生物矿化的基本概念和研究现状等。

本书第2章主要介绍了对流对胶体悬浮液干燥花样形成的影响。胶体悬浮粒子体系是一个相对简单的软物质系统,控制好胶体颗粒的干燥过程可被用来合成功能材料,例如光子晶体。胶体悬浮液干燥过程被认为是胶体颗粒自组装的过程,许多因素会影响胶体颗粒的自组装。本书对独立地讨论温度、湿度等因素对胶体颗粒自组装的影响是否合理给予了说明,其物理机制等因素与挥发速率有关,而挥发速率又能够影响对流强度。对流强度会影响干燥花样的形成,平整均匀表面的薄膜能够在较弱的对流强度下获得。

本书第3章系统地研究了浓度、分散介质、盐浓度、限制挥发对于薄层胶体悬浮液干燥过程的影响。浓度的影响研究发现,随着浓度增加,最终干燥花样圆环宽度增加,圆环数目明显减少。分散介质的影响研究表明,分散介质中乙醇和水的比例不同导致悬浮液干燥花样及干燥过程有差异,此外,随着分散介质中水含量的增加,干燥临近结束时会发生界面不稳定现象,这一现象在悬浮液滴及液层较厚悬浮液的干燥过程中未曾观测。关于盐浓度的影响研究发现,当盐浓度较低时,悬浮液体系干燥后形成的宏观干燥花样可观察到“组分分离”现象,随盐浓度的提高,界面不稳定现象被削弱,盐浓度的不同导致其最终固化物在薄膜中的形貌和分布不同。关于限制挥发的影响研究表明,加带有孔洞的盖子导致对流强度下降,抑制了宽环花样的形成。

本书第4章中介绍了有序结构的表面生长有序结构的生物矿物晶体是非常有意义的工作,为了实现这一目标,作者对碳酸钙晶体的可控生长作了一些

前期探索研究。研究发现基底种类和表面形貌不同对碳酸钙晶体的生长会产生影响。第5章是作者近年在大块金属玻璃的结构和力学性能方面进行的一些研究工作和成果,希望对从事该领域的研究者提供参考。第6章为结论和展望。

本书汇聚了作者近年来的创新研究成果,在研究过程中得到了许多同行的大力帮助和支持,在此由衷地感谢中国科学院力学研究所王育人研究员、魏炳晨研究员提供的宝贵建议和实验支持!感谢博士生姜恒、曹鹤、周斌、刘捷、蓝鼎等对研究工作所作的帮助!本书在写作过程中,参考或引用了国内外一些专家学者的论著,在此一并致谢!

由于作者学识和精力有限,书中难免会有疏漏及不尽如人意之处,恳请读者批评指正。

著 者

2012年10月于东北电力大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景介绍:软物质的自组织	1
1.2 胶体自组装	3
1.3 胶体悬浮液干燥花样形成机制的研究简介	7
1.4 光子晶体的研究简介	14
1.5 生物矿化简要介绍	22
1.6 研究内容及研究意义	31
第 2 章 对流对胶体悬浮液干燥花样形成的影响	33
2.1 引言	33
2.2 实验过程及分析方法	34
2.3 盖子上开有不同直径孔洞的胶体悬浮液干燥实验	35
2.4 管高不同对薄膜形貌的影响	43
2.5 本章小结	45
第 3 章 薄层胶体悬浮液干燥过程观察及影响因素研究	46
3.1 引言	46
3.2 实验过程及分析方法	47
3.3 实验结果与分析	48
3.4 本章小结	68
第 4 章 碳酸钙晶体可控生长的研究探索	70
4.1 引言	70
4.2 实验过程及分析方法	71
4.3 基底种类对碳酸钙晶体生长的影响	74
4.4 基底表面形貌对碳酸钙晶体生长的影响	75
4.5 本章小结	80

第 5 章 Zr - Cu - Al 大块金属玻璃的结构和力学性能	81
5.1 引言	81
5.2 实验设备	82
5.3 实验结果及分析	85
5.4 结果讨论	91
5.5 本章小结	92
第 6 章 结论与展望	93
参考文献	95

第1章 绪 论

1.1 研究背景介绍:软物质的自组织

软物质是一类柔软的物质^[1],与固体硬物质相比,其形状容易发生变化:一方面,容易受温度的影响,熵作用特别重要,而熵是刻画系统有序程度的物理量,因此软物质相有序程度的改变特别明显;另一方面,容易受外力的影响,其结构或聚集体在外力作用下会发生奇特的变化,从而有可能导致材料性质发生根本性的变化。这些重要特性决定了软物质在生物、化工技术和日常生活中具有重要的应用前景。

软物质是近年来兴起的凝聚态物理与化学(如超分子化学包括合成化学、聚合物和胶体科学)、材料科学(如自组装材料制备)及生命科学交叉的学科。该方向应用性强,本身富有学术挑战,对此新材料的制备、新结构的实现以及自组装纳米材料控制和设计具有十分重要的意义,也为材料工业可持续发展提供一定的物理基础。

软物质物理学的研究特色具体表现在:

- (1) 研究对象主要来自化学和生物系统中的有机物质;
- (2) 通过化学自组装、合成和相分离等研究手段实现高度有序的新功能和新结构材料;
- (3) 侧面已从凝聚态物理传统的相互作用能量机制变成动力学机制和熵效应起重要作用,其贡献对软物质有序结构的形成带来新的机遇;
- (4) 研究范围集中在探索亚微米和纳米尺度下有序微结构的物理特性;
- (5) 由于自组织带来的材料可设计和可控性,特别是人工微结构新材料和新工艺制备技术的探索,当前自组装已成为所谓从小到大合成纳米和亚微米材料的基石,特别是生物制品和各种有用的日常物品制备的必需手段。这使得软

物质自组装/自组织研究成为日益重要的研究热点。在物理学和化学领域,软物质物理学和超分子化学已分别成为学科研究的新生长点。

构成软物质的基本分子由于其特有的结构,容易自组装聚集成介观下的有序结构(如层状、膜和液晶态等),从而体现出相应的独特宏观行为。不同分子由于自组装导致的聚集,会显示其相应的功能,即所谓软物质自组装产生某种特定的功能^[2]。因此决定软物质性质的,不仅仅是组成它的分子本身,更大程度上依赖于这些分子所经过的自组装过程:性质和功能来自于自组装过程。所谓自组装,就是在一定条件下,分子在溶液中通过空间自组织自发地产生一个结构确定、具有一定功能的微观有序结构的过程。由于材料的用途取决于它的性质,而性质则是由它形成的结构决定的,所以研究软物质的自组装、自组织是研究它的结构形态、性质和功能、应用的基础。软物质由于其柔软且易于自组装、设计和控制等特点,为新材料制备提供了大量的挑战和机遇。

软物质研究的对象非常广泛,并且十分复杂,是一项物理学、化学、生命科学和材料科学交叉的学科领域。因此物理学工作者面临的是一系列既有机遇又富有挑战的课题,其相应的基本问题 and 研究前沿也显得丰富多姿。其中,自组织现象特别丰富,熵效应和动力学效应特别明显。目前,软物质自组装/自组织研究面临的主要挑战性课题已有进展,可概括为:

(1)从简单的有序结构到复杂的结构(如海绵状或有序的复杂液晶相)相变过程的统计物理研究:超分子自组装和分子聚集形成各种有序程度不同的结构(如胶体、微乳液、液晶等)过程中,随着分子浓度的增加,有序结构发生变化的相变机理仍然是今后软物质研究的基本问题。

(2)悬浮胶粒、微乳液或分子聚集体之间相互作用导致进一步的有序化过程,生物大分子的折叠以及晶化过程是今后软物质研究的主要方向。目前已取得的主要进展有:微乳液、胶粒等分散在各向异性介质中的聚集成链;耗散介质中外力驱动下的结构有序化研究;研究溶液组分,在临界涨落附近蛋白质结晶形核速度大大提高;超分子组成的高分子结构由于空间螺旋性会自组装形成更大的螺旋结构等。

(3)对软物质形态变化过程中熵作用的理解:胶体颗粒在耗散介质(聚合物

溶液和液晶溶液)中聚集时熵作用的影响。

(4)各种不稳定性导致软物质形貌变化是软物质物理学在生物技术和化学工业中具有重要应用背景的课题,包括复杂流体(如高分子熔融和超分子溶液)的相分离和相行为控制等。相互作用竞争(失措)反映不稳定模式的存在,这类系统的临界涨落(如普适律)还有待实验的进一步研究。

(5)衬底和表面模板诱发软物质形貌变化是今后工艺、器件(如光子晶体)设计和新材料、新结构发现的重要途径。主要进展有高分子聚合物和超分子混合溶液因衬底花样导致的微观相分离机构和采用溶胶-凝胶手段形成多孔晶体。

本书的工作是软物质的自组装研究背景下的分支,在适当的条件利用胶体颗粒自组装制备了表面平整度高、畴尺寸大、质量好的薄膜,其可作为光子晶体材料;系统研究了胶体悬浮液干燥过程中影响胶体颗粒自组装的因素;首次探索发现光子晶体材料作为一种有机高分子模板可以控制无机生物矿物的自组装。针对以上研究内容下面几节简要介绍一下胶体自组装、胶体悬浮液干燥、光子晶体材料、生物矿物的研究概况。

1.2 胶体自组装

胶体系统是常见的软物质体系,通常被认为是由某类物质构成的微小颗粒分散在另一类溶液中。颗粒的尺寸一般在几纳米到微米之间,有球状、柱状或其他形状。胶体系统广泛存在于自然界,它们可以是固体颗粒在溶液中(如颜料)、一种液体在另一种液体中(如牛奶)或固体颗粒在气体中(如烟雾)。胶体晶化已成为自组装纳米和亚微米材料制备的一个重要过程。与原子构成的系统相比,胶体的相变和自组织研究有明显的优越性:胶体粒子的尺寸允许有原子分辨力的光学显微镜直接进行观察;由于与周围溶液的摩擦,胶体粒子运动很容易慢化,其弛豫过程便于实时观察。

胶体自组装方法就是利用单分散性胶体微粒的自组装机制制备三维有序结构的晶体,这种技术已经发展得比较成熟,微粒半径的大小可以在微米量级

到纳米量级的范围内得到很好的控制,该方法具有制作简单、成本低廉等优点,具有巨大的应用前景。目前胶体自组装法已被认为是制备近红外、光学以及更短波段三维光子晶体的最有效、最有前途的方法。近年来,世界各地许多研究小组尝试着使用各种不同的方法来制备大面积的胶体单晶,所有的制备方法可以被归入物理方法、化学方法或者两者的结合。图 1-1 给出了几种常用的物理方法的示意图,其中包括微球的自然沉积^[3,4,5](图 1-1(a))、离心作用下沉积(图 1-1(b))、抽滤作用下沉积(图 1-1(c))、表面张力作用下组装(图 1-1(d))、限位生长组装^[6,7](图 1-1(e,f))等。不过,这些方法均存在不同程度的缺点,制备出的薄膜材料有缺陷,在制备大尺寸有序胶体单晶材料中遇到了一些困难,因此胶体自组装方法尚需要不断的改进和发展。

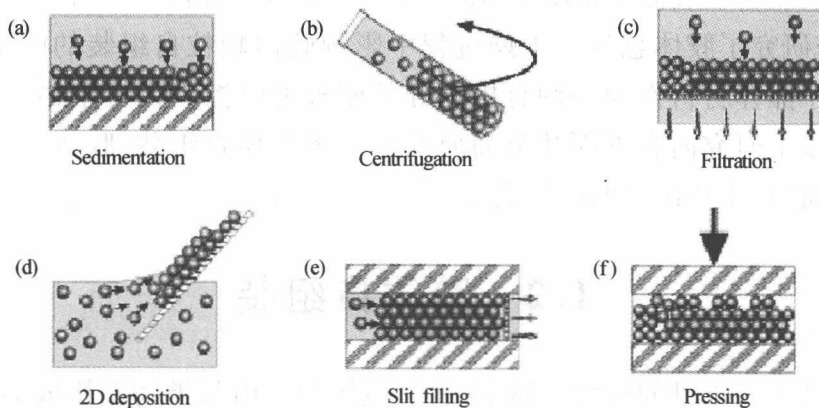


图 1-1 几种胶体自组装方法制备蛋白石模板的示意图

下面详细介绍几种典型的制备光子晶体材料的胶体自组装方法。

1. 自然沉降法

自然沉降法基本原理是仿照地壳中蛋白石的自然形成过程,将分散的 SiO_2 微球置于定量的溶剂中,利用重力使其沉降,其示意图如图 1-2 所示。该方法看上去简单,实际上包含了几个复杂的过程,例如重力沉积、移位扩散(布朗运动)和结晶(成核和生长)等^[8]。

微球要自组装成周期性结构必须满足以下两个条件:(1)单粒子行为;(2)沉降

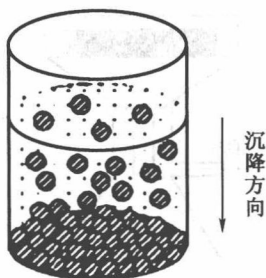


图 1-2 自然沉降法的示意图

和扰动极度接近平衡。制备过程中可以通过改变微球的大小、溶液的浓度和所用溶剂等工艺参数来控制微球的沉降速率,实现晶体排列的质量控制。此方法只适合密度较大的球形胶体颗粒,对尺寸很小或比重接近分散质的胶体颗粒是不适合的。但是该方法难以沉积尺寸太大的胶体颗粒(例如 SiO_2 微球,尺寸大于 550 nm),因为其沉降速率太快,不能满足沉降和扰动极度接近平衡的自组装条件,所制备的光子晶体有序度差,甚至根本不可能获得有序结构。重力沉降法的优点是工艺和设备简单,对实验装置无特殊要求;缺点是不能控制三维光子晶体的表面状态和整体堆积层数,且制备周期长,一般要几十天甚至几个月,晶体的长程有序性不高^[9]。

2. 离心沉降自组装

离心沉降自组装方法是用离心机来加速胶体颗粒的沉降以获得较大尺寸的胶体晶体。Johnson^[10]等指出在该方法中离心力的大小是决定胶体晶体质量的关键,离心力过大会导致胶体颗粒的无序堆积。该方法的优点是制备周期短,但由于胶体颗粒是在离心力的作用下被快速堆积,因此晶体的有序性会受到影响,缺陷较多^[11]。

3. 过滤沉降自组装

对于尺寸较大的胶体颗粒采用过滤的方法加速其沉降,也可获得一定质量的胶体晶体。Velev 等^[12]用孔径为 50 nm 的聚碳酸酯膜作为过滤基质,对 SiO_2 胶体颗粒进行胶体颗粒自组装,得到了三维有序周期结构,如图 1-3 所示。

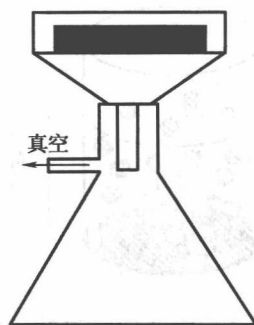


图 1-3 过滤沉降自组装示意图

4. 垂直沉积法

Nagayama 等^[13]人率先应用垂直沉积法得到了结构较好的聚苯乙烯胶体晶体,这种方法的实质是毛细管力和表面张力的共同作用下得到胶体晶体。图 1-4 所示为垂直沉积法排列胶体晶体的原理图。玻璃片垂直插入溶液中,溶液和玻璃基底之间形成了一个弯液面,随后弯液面处溶液不断蒸发,同时弯液面周围的溶液也会连续流入,带动胶体粒子进入这样一个晶体生长区。这些胶体粒子之间相互作用的毛细管力驱使粒子在玻璃-空气-溶剂界面形成了致密排列的晶体结构。这样一个过程不断进行,晶体逐渐长大。晶体产物的最终厚度取决于整个过程中粒子进入弯液面的速度、数量。晶体的厚度与溶剂的蒸发温度无关,但晶体的质量与溶剂的蒸发温度有关。

近年来随着技术的改进使该方法不断完善,应用范围进一步拓宽,相继出现多种改进了的垂直沉积法,主要有以下几种:温度梯度垂直沉积法^[14]、计算机控制提拉衬底垂直沉积法^[15]、流速可控垂直沉积法^[16]等。

目前,用于排列的胶体粒子基本上为球形,常用的材料有三种:聚苯乙烯(Ps)、二氧化硅(SiO_2)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。自组装排列胶体晶体是发展光子晶体等亚微米周期有序结构及新型光电子器件十分重要的方法。胶体自组装的方法正向减少缺陷、如何形成大的单晶、如何方便地引入和控制缺陷等方向发展。

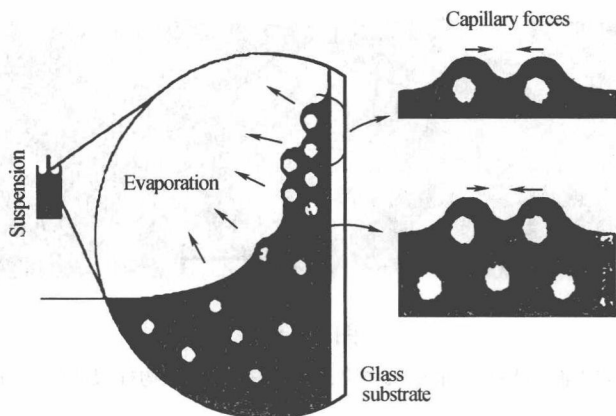


图 1-4 垂直沉积法排列胶体晶体原理图

1.3 胶体悬浮液干燥花样形成机制的研究简介

所谓的“咖啡-液滴沉积物”问题近来引起人们巨大的兴趣。当咖啡在工作台面上干燥,剩余的残留物通常是最黑的,沿着污点周围最浓。环状污点的形成是由于溶质分离到液滴的边缘,这一现象的发生并不是咖啡所特有的,它是一个非常普遍的现象。在清洗的玻璃器具上留下的矿物环,冬天在人行道上盐的带状沉积物等都是表现出相似行为的物理体系,并且可以用“咖啡-液滴沉积物”术语来理解。图 1-5 所示为咖啡、胶体微球及盐溶液的干燥花样,由图可见,干燥的最终产物都是边缘厚中间薄的环状花样^[17]。

控制干燥过程中溶质的分布在工业和科学发展的进程中至关重要。例如,油漆制造商用一系列添加物以确保颜料在干燥过程中保持均匀分散,因为分离效应是非常不希望发生的。此外,在蛋白质结晶学中,蛋白质结晶记录器试图用挥发引起的对流来组装二维蛋白质晶体,溶质的浓度梯度应该被避免^[18,19]。在以上这些情况中分离效应都是不理想的,为了克服分离现象,理解环形成的过程很必要。人们已经尝试了在不同的基底上干燥液滴,例如基底材料分别为玻璃、金属、聚乙烯、粗糙的聚四氟、云母、陶瓷等,结果发现只要表面被流体部

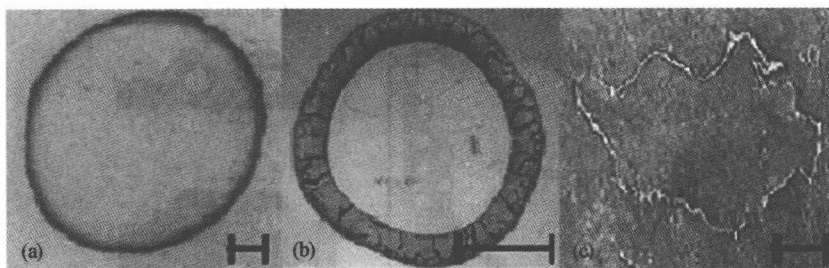


图 1-5

(a) 咖啡污渍; (b) 干燥胶体微球; (c) 盐的沉积物标尺接近 1 cm

分润湿,干燥最终都会形成环状沉积物。此外还发现无论液滴的尺寸大小,大液滴(15 cm)或小液滴(1 cm),干燥最终也都会形成环形沉积物。下面我们详细介绍一下目前胶体悬浮液干燥这一方向的研究进展。

Deegan 等人认为液滴干燥后环状花样的形成是由于干燥液滴中液体向外流动产生的,接触线被钉扎,以致边缘液体的挥发通过内部液体的流动来弥补。这个流动能够转移 100% 溶质到接触线,这就解释了许多污点外围浓度高的原因。

日本 Nagayama 工作小组研究发现,当一个悬浮液滴在玻璃基底上干燥,颗粒聚集在液滴边缘(接触线),随着液滴挥发经常会留下条状花样。液滴接触线的运动类似于粘贴-滑移运动,伴随着振荡运动,液滴接触线向中心收缩。为解释振荡运动和条状花样形成的机制,图 1-6 所示为 Nagayama 等人模拟的一个数学模型,其包括当颗粒从液滴内部流到液滴边缘接触线受到的摩擦力。在接触线处摩擦力和表面张力之间竞争的结果,随着干燥液滴的振荡运动产生由颗粒组成的条状薄膜。水的挥发 J_v 引起水的流动 J_w , 最终导致颗粒流动 J_p 。在接触线区域,液滴表面张力 γ_L 与浸润薄膜的表面张力 γ_f 和摩擦力 σ 相竞争,其中在接触线附近浸润薄膜的厚度假设等于颗粒直径。图 1-7 为 144 nm 聚苯乙烯(Ps)胶体颗粒干燥后形成的条状花样。当液滴接触线开始振荡性的移动,这些条纹状花样便开始形成^[20]。

在图 1-7 中 A,B,C 中最初颗粒的体积分数分别为 0.01, 0.005, 0.002。液

滴最初的体积为 $0.5\ \mu\text{L}$, 薄膜直径大约为 $3\ \text{mm}$, 所观察区域面积大约 $1\ \text{mm}^2$ 。

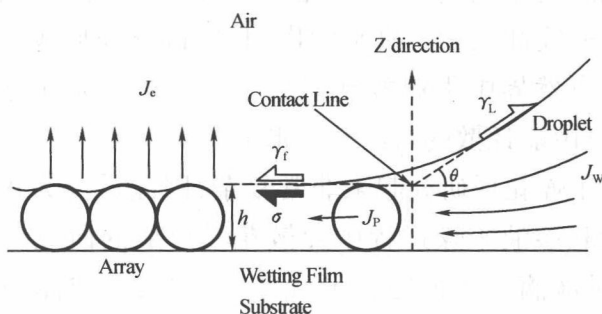


图 1-6 液滴边缘示意图

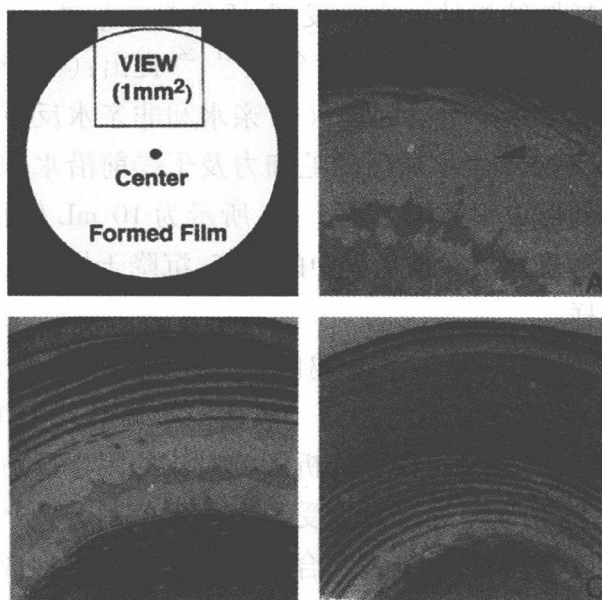


图 1-7 144 nm Ps 颗粒形成的条状花样

土地的龟裂、油漆的干燥等过程都可看成是处于一个开放体系的物质的干燥过程。这一过程伴随有体系自由能的改变, 体系为一个耗散体系, 同外界存

在着质量和能量的交换,体系能量不守恒。耗散结构是自组织现象中的重要部分,它是在开放的、远离平衡的条件下,在与外界交换物质和能量的过程中,通过能量耗散和内部非线性动力学机制的作用,经过突变形成持久稳定的宏观有序结构,一般来说,自然界中很难找到能量保守结构。大部分结构花样是在非平衡状态下,伴随自由能耗散的自组装而形成。

由于自然界中干燥花样研究起来非常复杂,因此迄今为止很多报道是关于单分散胶体悬浮液和溶液干燥过程中耗散花样形成的研究。通过这些研究结果,我们发现不仅是液滴干燥最终会形成环状花样,一定体积的悬浮液和溶液在容器里经过一段时间的干燥也会形成宏观宽环花样。

Tsuneo 实验室已经系统研究了悬浮液、溶液(包括离子、非离子表面活性剂,聚合电解质,水溶的中性聚合物等)在载玻片及容器中对流、沉降、干燥的过程。他们在对干燥耗散结构的研究中发现,不管悬浮液或溶液的种类,干燥后都会形成相似的宏观宽环花样。Tsuneo 等人^[21-26]提出:(1)颗粒间的静电相互作用是耗散花样形成的一个重要因素;(2)亲水和非亲水反应对于干燥过程也是非常重要的;(3)气液界面小球间的毛细力及干燥前沿水和小球不同的对流速率对于干燥花样的形成很重要。图 1-8 所示为 10 mL 体积分数为 0.004 7 的 SiO_2 胶体小球乙醇悬浮液在玻璃盘中的对流、沉降干燥过程,由图可见,干燥最终形成了宽环花样。

宽环花样的形成是一个非常有趣的现象,值得人们去认真研究。尽管 Tsuneo 等提出了 Marangoni 对流是胶体二氧化硅小球悬浮液沉降、干燥耗散花样形成的主要原因,但其并没有详细分析影响对流的因素及对流强度对于干燥花样的影响。实际上,由于干燥的过程受很多因素控制,其中包括对流、挥发及胶体颗粒的相互反应等,因此很难去综合地理解宽环花样形成这一现象。然而弄清宽环花样形成的物理本质又是十分必要的,因为胶体悬浮液的干燥过程被认为是一个自组装的过程,其可用于各种纳米结构材料和器件的制备。由于具有平整均匀表面的纳米结构薄膜可应用于光子晶体工程,人们需要控制宽环的形成。要想达到控制的目的,首先必须要清楚影响因素、各因素之间的关系,及宽环花样形成的物理本质,可见目前胶体自组装及胶体悬浮液干燥领域还有大