

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

带电悬浮粒子胶体晶体的固定化

王杰^{1,2} 徐升华¹ 孙祉伟^{1,*} 周宏伟¹

(¹中国科学院微重力重点实验室, 中国科学院力学研究所, 北京 100080; ²山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

摘要: 采用光固化技术, 以丙烯酰胺单体与亚甲基双丙烯酰胺交联剂在紫外光的照射下发生光聚合反应, 嵌入聚苯乙烯胶体晶体, 实现了胶体晶体的固定化. 结合反射光谱和 Kossel 衍射技术研究对照了固定化前后胶体晶体的变化, 实验结果表明, 通过这种水凝胶固定化的胶体晶体保存了未固定前悬浮液中胶体晶体的结构. 但固定化后的胶体晶体的晶面间距和晶体的尺寸都略微减小. 通过对固定化后的水凝胶长时间的反射光谱观测, 发现固定化后胶体晶体在 Milli-Q 水中起初会发生溶胀, 经过 2-5 天溶胀-消溶胀过程达到平衡, 平衡后的水凝胶胶体晶体十分稳定, 可以长时间保持胶体晶体的结构. 因此, 胶体晶体固定化不但极大地提高了悬浮液中胶体晶体的抗剪切能力, 还克服了悬浮液中胶体晶体对离子、外界干扰的敏感性, 扩大了胶体晶体的实际应用价值.

关键词: 胶体晶体; 光固化; 水凝胶; 反射光谱; Kossel 衍射

中图分类号: O648; O641

Immobilization of Charged Colloidal Crystals in a Polymer Matrix

WANG Jie^{1,2} XU Sheng-Hua¹ SUN Zhi-Wei^{1,*} ZHOU Hong-Wei¹

(¹Key Laboratory of Microgravity (National Microgravity Laboratory), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China; ²College of Chemistry, Chemical Engineering and Material Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, P. R. China)

Abstract: We immobilized colloidal crystals of charged particles in a poly (acrylamide) matrix by photoinduced polymerization. A reflection spectrum and Kossel-line diffraction were employed to trace and compare changes in the colloidal crystal structure before and after immobilization processing. Our experiments showed that immobilized colloidal crystals successfully retained the structure of colloidal crystals unless the sizes and the lattice spacings of the immobilized colloidal crystals decreased slightly. By observing the structure of immobilized crystals in Milli-Q water we confirmed that the lattice spacings of the crystals varied for several days initially during immobilization because of gel swelling or de-swelling. After reaching a balance (2-5 d), the immobilized colloidal crystals are found to be stable in Milli-Q water. Our study thus explores potential applications of colloidal crystals such as their use in photonic materials.

Key Words: Colloidal crystal; Immobilization; Gel; Reflection spectrum; Kossel-line diffraction

胶体晶体(colloidal crystal)是指由亚微米级(submicro)或纳米级(nano)的胶体微球分散在溶剂中经过特定的排列方式构成的类似于晶体结构的有序体系. 近年来, 胶体的有序相变——胶体晶体生长的研究已成为前沿热门课题^[1-7]. 它的研究意义在于,

可用放大了几个数量级的胶体粒子代替原子构成类似于原子晶体的有序结构. 与原子晶体相比, 胶体晶体在所观察的空间和时间分辨率上都有几个数量级的放大, 从而可以利用它作为模型体系研究许多原子晶体无法研究的过程. 此外, 也可以改变胶体粒子

Received: January 18, 2009; Revised: February 26, 2009; Published on Web: March 26, 2009.

*Corresponding author. Email: sunzw@imech.ac.cn; Tel: +8610-82544093.

国家自然科学基金(10672173, 10432060, 20473108)及中国科学院创新工程资助

的材料,生产具有特殊功能的胶体晶体,例如具有特殊物理和光学性能的光学开关、光子晶体材料、传感器、离子探针以及对可见光有可调制性的胶体晶体材料等^[5,8-11].

另一方面,胶体晶体的弹性模量非常小(大约 10^2 – 10^3 Pa),微弱的外力如机械扰动、重力、电场、热对流等都很容易破坏晶体的有序结构,这在研究和应用方面都是很大的缺陷.为了避免重力的影响,美国国家航空航天局(NASA)在微重力条件下进行了一系列硬球粒子的晶体生长的实验.因为他们认为外界的扰动很容易破坏脆弱的胶体晶体,因而重力会妨碍胶体粒子有序结构的形成^[1,12-14].另外,胶体粒子形成有序结构的条件常常是很苛刻的.条件改变后,晶体结构又会消失.因此,如何把在合适的条件下生成的胶体晶体的结构保留和固定下来有着十分重要的意义.

胶体晶体主要有两种形式,一种是悬浮在水溶液中的带电胶体颗粒通过静电和布朗运动共同作用形成的带电胶体晶体(charged colloidal crystal)^[15];另外一种是在有机溶剂中,经过表面修饰具有聚合物链稳定层的小球,球间相互作用特性接近硬球(hard spheres)^[16],由于理想的硬球粒子之间,除体积排斥外无相互作用,只是通过熵驱动而形成胶体晶体.计算机模拟和实验^[16,17]都显示:对于硬球粒子来说形成胶体晶体,其在溶液中所占的体积百分比要比带电粒子胶体晶体高得多.本研究涉及的对象主要是带电胶体粒子形成的胶体晶体.

对于带电粒子胶体晶体来说,其结构比较脆弱.粒子间必须保持很强的电排斥力,而溶液中离子浓度增高会使排斥力下降,有序的晶体结构就会消失.对于带有高表面电荷的胶体颗粒,颗粒之间通过静电相互作用,可以用下式表示^[18]:

$$V(r) = \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{\exp(\kappa a)}{1+\kappa a} \right) \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (1)$$

其中, $V(r)$ 是粒子间的相互作用势能, Z 是胶体颗粒的有效表面电荷, e 为电子电荷, a 为胶体颗粒的半径, r 为两粒子间的表面距离, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为溶液的相对介电常数, κ 是屏蔽常数,可根据盐的浓度用式(2)计算^[18]:

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T} (n_p Z^2 + n_{\text{salt}}) \quad (2)$$

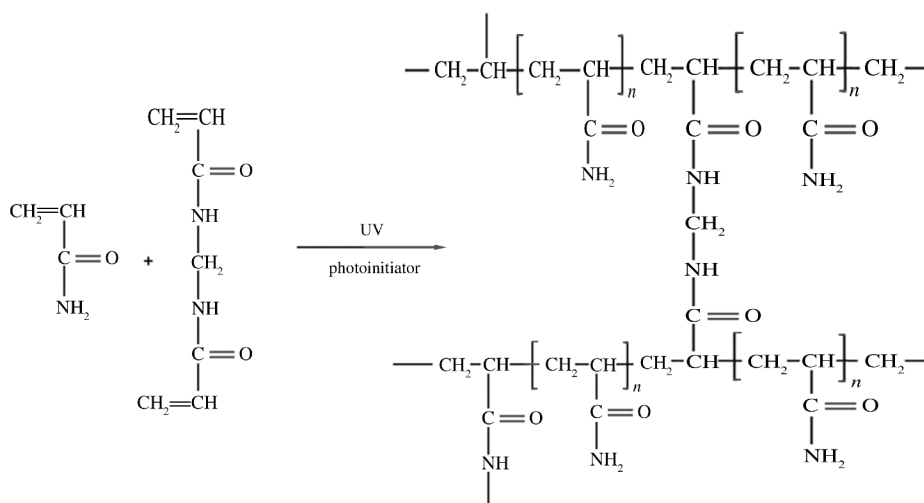
其中, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, $n_{\text{salt}} = 2000N_A c$, 是溶液中电解质的数密度, N_A 是阿弗加德

罗常数, c 为溶液中电解质的摩尔浓度, n_p 为胶体颗粒的数密度.

由此可以看出,胶体颗粒之间的长程相互作用对外界离子强度十分敏感,胶体晶体的有序结构很容易被杂质离子(如容器中缓慢释放的离子,空气中的 CO_2 溶于水后离解出的离子)破坏.与之相比,胶体颗粒以密堆积形式形成的紧密堆积的固态光子晶体,由于颗粒之间不可压缩而具有更好的稳定性.然而,水凝胶胶体晶体的颗粒之间非密堆积排列,有很大的空隙,因此,与固态光子晶体相比可以更容易地通过外界条件调节颗粒之间的间距,从而对可见光波长在较大范围内产生调制作用.如果能长期稳定地保存水凝胶胶体晶体,无疑具有重要的意义.本文的工作就是采用光引发聚合物单体聚合来固化合适条件下生长的胶体晶体,称作胶体晶体的固定化.

Asher 小组^[19,20]率先采用聚丙烯酰胺聚合物水凝胶的网状结构,对带电的胶体晶体结构实现固定化.固定化后的胶体晶体包含有 80%–90%的水,因此,可以很容易地调节水的含量来改变聚合物水凝胶的溶胀和收缩. Asher 利用这种原理,修饰或功能化水凝胶,使其与待检测的物质发生反应引起水凝胶的溶胀或收缩,从而引起反射峰位的移动,制备了智能型水凝胶,用于酸碱度的 pH 值、重金属离子、葡萄糖及肌氨酸酐等的检测上. Foulger 小组^[10,21-23]发现水凝胶胶体晶体有很好的弹性和柔韧性,通过施加外力可以改变晶格常数.在随后的其他工作者^[24,25]的研究中发现光谱峰的移动可以达到 400 nm,因此水凝胶胶体晶体可以用作光学传感器.还有一些其他的工作者采用新的方法使胶体晶体固定化.如 Jethmalani 小组^[26-28]采用有机溶剂顺丁二烯酸酐(MA)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)替换法固化表面修饰的二氧化硅颗粒.这种固定化的胶体晶体虽然硬度比较大,更接近光子晶体材料,但是这种方法反应步骤繁琐,对晶体结构的破坏大,而且在聚合 MA 的过程中由于各向异性的收缩性造成了 fcc 晶格转变为六方晶格.

胶体晶体的固定化在制备大的胶体晶体以及光学器件方面有着广阔的前景,但是,固定化的胶体晶体能否保持固定前胶体晶体的结构,或在多大程度上保持原有胶体晶体的特征,一直没有明确结论.我们利用聚苯乙烯带电粒子,已在单元和二元胶体晶体制备方面取得了一些进展^[29-32].在本文的研究中,我们采用光引发聚合物单体聚合来固化胶体晶体,



Scheme 1 Photoinitiated copolymerization of acrylamide with *N,N'*-methylene-bis-acrylamide

与Asher 等人的方法类似. 但 Asher 和 Foulger 等人主要是对固定化后的胶体晶体在酸碱度(pH)检测、重离子检测、光学传感器及临床上的应用研究. 而对于固定化前后胶体晶体的结构变化及在水中长时间保存的稳定性的问题, 还未见系统和深入的研究报道. 本研究采用 Kossel 衍射技术研究固定化前后胶体晶体的结构, 利用反射光谱来比较固定化前后的胶体晶体晶面间距和晶体尺寸的变化. 跟踪检测保存在 Milli-Q 水中固定化后的胶体晶体的稳定性.

1 胶体晶体固定化

1.1 带电粒子的制备

本文研究中所使用的胶体粒子为聚苯乙烯/磺酸钠微球 PS-120 和 PS-177, 采用无皂乳液聚合方法^[33]制备. 微球的直径和多分散指数由动态光散射测得, 其中 PS-120 和 PS-177 的直径、多分散指数分别为 120.0 nm、0.035 和 177.6 nm、0.046. 其表面电荷密度由电导滴定测得, 分别为 $14.2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (PS-120)和 $6.7 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (PS-177). 制备的聚苯乙烯微球通过多次离心再分散得到单分散的聚苯乙烯颗粒, 加入去离子树脂(G501-X8(D), Bio-Rad Laboratories, USA)去离子 2-3 周.

1.2 胶体晶体固定化

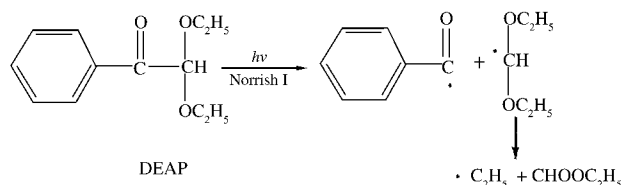
本实验的胶体晶体的光固化是在紫外光源的照射下完成的, 紫外光使光引发剂产生自由基, 引发丙烯酰胺单体与亚甲基双丙烯酰胺交联剂发生光聚合反应形成网状结构, 从而将胶体颗粒镶嵌其中, 达到使胶体晶体固定化的结果. 固定化所需要的主要成分包括单体、交联剂和光引发剂. 由于胶体晶体对离

子强度十分敏感, 以及添加剂的加入对胶体晶体形成可能造成影响, 因此需要选择非离子型、水溶性的试剂, 而且需要考虑单体和引发剂之间有良好的相容性. 本研究采用的是丙烯酰胺单体和亚甲基双丙烯酰胺交联剂, 其聚合反应如 Scheme 1 所示.

单体是光聚合反应中最重要的成分, 在少量光引发剂引发下可以迅速聚合. 丙烯酰胺单体具有很好的水溶性, 光固化反应活性强, 光聚合后生成线性的高分子结构. 交联剂的作用是把线性的结构连接起来, 形成三维的网状结构, 增加固化样品的强度. 光引发剂是光固化体系的关键组分, 由于胶体晶体对离子特别敏感, 且紫外光固化技术相对成熟, 本实验采用的是自由基型的紫外光引发剂, 2,2'-二乙氧基苯乙酮(DEAP), 最大吸收峰 λ_m 在 242 和 325 nm, DEAP 吸收光能后的主要裂解方式如 Scheme 2 所示.

DEAP 的光解历程主要为 Norrish I 型裂解^[34], 产生的苯甲酰自由基与二乙氧基甲基自由基以及二次裂解产物乙基自由基的反应活性很高, 所以 DEAP 的光引发活性很高.

在本研究中, 我们将单体丙烯酰胺(分析纯, Sigma) $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 交联剂亚甲基双丙烯酰胺(分析纯, Sigma) $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 与制备的带电聚苯乙烯微球



Scheme 2 Photolysis of DEAP from Norrish type I reaction

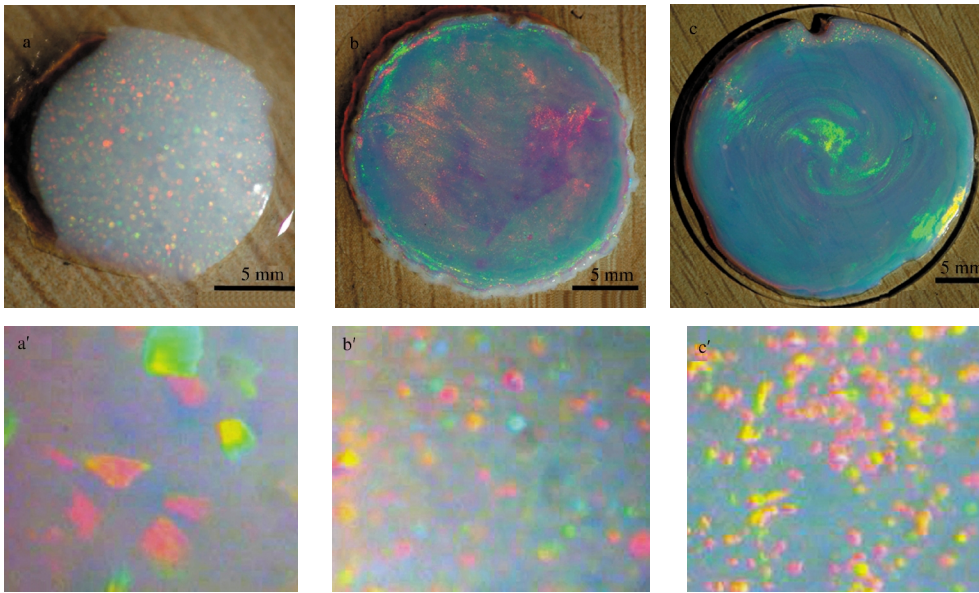


图 1 固定化的胶体晶体照片(a, b, c)及其相应的显微放大图像(a', b', c')

Fig.1 Pictures of the immobilized colloidal crystals (a, b, c) and the corresponding microscopic images (a', b', c')

$w(\text{PS-120})$: a, a') 4%, b, b') 5%, c, c') 6%

悬浮液混合,加入少量的去离子树脂,等产生彩虹色,通入氩气 10 min,尽量排除溶解在悬浮液中的氧气和二氧化碳,然后再加入光引发剂 2,2'-二乙氧基苯乙酮(纯度 98%, Alfa Aesar) $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.用一次性针管(为了与树脂分离)吸取配制好的聚苯乙烯混合乳液,注入到上下直径为 35 mm 石英片中间,上下两面石英片由硅胶垫隔开.由于紫外线的穿透能力有限,为保证有充足的光照,本实验采用的是 1 mm 厚自制的硅胶垫.接着把它们放入具有很好密封效果的聚四氟乙烯模具中压紧.静置 10–20 min 后,用高压紫外灯(高压汞灯, 400 W, 365 nm, 北京市海淀区东升玻璃光源厂)照射 10–20 min.然后小心地从两石英片中取出固定化的胶体晶体水凝胶,用 Milli-Q 水洗去未反应的物质,最后制得的聚苯乙烯微球的质量分数($w, \%$)在 4%–10%(w).固定化的胶体晶体水凝胶放在 Milli-Q 水中保存,防止胶体晶体水凝胶失水.图 1 是固定化后的胶体晶体照片,从图中可以看出,固定化后的胶体晶体显示出色彩缤纷的晶粒.

2 胶体晶体的表征方法

为了表征胶体晶体的结构和性质,本研究采用光纤光谱仪(AvaSpec-2048, Avantes, Netherlands)和钨卤灯光源(Avantes, Avaspec-2048, Netherlands)进行反射光谱的测量,并搭建了 Kossel 装置来研究 Kossel 衍射图样, Kossel 装置使用的激光波长为

532 nm^[30],所有实验在 25 °C 条件下进行.

2.1 反射光谱

带电胶体颗粒在静电力和布朗运动的作用下自组装成高度有序的三维结构,重复的周期结构在可见光范围,可见光在其中发生布拉格衍射,如图 2 所示.在反射光谱图上显示尖锐的光谱峰,反射光谱衍射峰波长与晶面间距符合布拉格方程^[5]:

$$m\lambda = 2nds\sin\theta \quad (3)$$

其中, m 为衍射级数, λ 为衍射波长, n 为体系的折射率, d 为晶面间距, θ 为布拉格衍射角.

根据布拉格衍射原理^[35],最近的衍射面间距 d 与最大衍射峰处的波长 λ 存在如下关系(25 °C):

$$d = 0.460\lambda \quad (4)$$

根据谢乐公式^[35],胶体晶体中晶粒的尺寸(L),可以由反射光谱的半峰宽计算

$$L \approx \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda_s} - \frac{2\sin\theta}{\lambda_1} \right)^{-1} \quad (5)$$

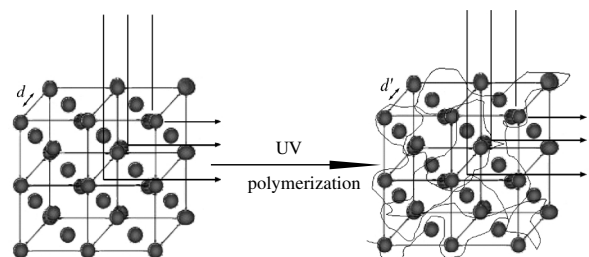


图 2 胶体晶体对可见光的布拉格衍射示意图

Fig.2 Schematic diagram of Bragg diffraction of visible light in colloidal crystals

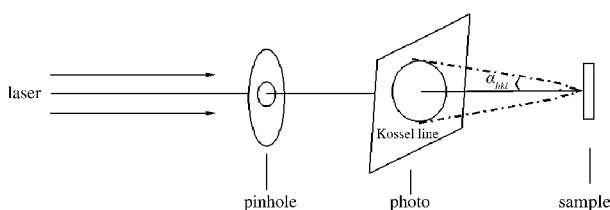


图3 Kossel 环成像装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of experimental apparatus for the Kossel diffraction

其中, L 为晶粒的尺寸, θ 为衍射角(实验中 $\theta=90^\circ$), λ_1 和 λ_s 分别代表反射光谱峰的半峰高处对应的光谱的最大波长和最小波长.

2.2 Kossel 激光衍射技术

Kossel 激光衍射技术^[36]是分析胶体晶体结构的一种有效方法, Kossel 衍射图像如实地反映胶体晶体的三维对称性信息, 通过 Kossel 图像的分析, 可以得到胶体的结构、晶体的晶格常数等信息. Clark 等^[37,38]首先将 Kossel 衍射技术应用在胶体晶体上, Kossel 激光衍射在胶体晶体应用上的原理是利用激光为光源, 光束经过小孔后, 照射样品, 在样品内部(晶体的晶界处)的各向同性散射形成点发散光源, 样品中一些晶面与点发散光线满足布拉格衍射条件, 形成明暗曲线即 Kossel 环, 如图 3 所示.

晶体内的点发光源发出发散光, 这些发散光在晶面指数为 (hkl) 的某一晶面符合布拉格衍射条件, 产生的 Kossel 圆锥体. 圆锥体的中心线平行于晶面的倒易晶格矢量 \mathbf{G}_{hkl} , 倒易晶格矢量的大小与 Kossel 圆锥体的半顶角的关系由公式(6)^[36]表示:

$$\mathbf{G}_{hkl} = \frac{2n}{\lambda} \cos \alpha_{hkl}; d_{hkl} = \frac{1}{\mathbf{G}_{hkl}} = \frac{l_a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

这里 n 为胶体晶体的折射率, λ 为入射光的波长, α_{hkl} 为 Kossel 圆锥体的半顶角, l_a 为晶体的晶格常数.

在石英样品池中, 胶体的最密堆积面沿着平行

于样品池的壁, 如 fcc 的(111)面, bcc 的(110)面, 因此, 胶体晶体的 fcc 结构(fcc 孪晶结构)的 Kossel 衍射图样呈三重旋转对称(六重旋转对称), 胶体晶体的 bcc 结构(bcc 孪晶结构)的衍射图样呈两重旋转对称(两个二重旋转对称).

3 结果与讨论

3.1 反射光谱法和 Kossel 技术表征固定化前后胶体晶体的变化

在本文中, 固定化前胶体晶体指的是添加了各种光固化反应试剂而未照射紫外光悬浮液中形成的胶体晶体, 而固定化后胶体晶体是指经过紫外光照射而固定化后的胶体晶体. 只有当晶体的颗粒之间的距离与激光的波长相仿时, 才可能产生 Kossel 衍射. 本实验使用的激光波长为 532 nm, 样品的浓度比较高, 因此, 选用粒径较大的 PS-177 样品. 图 4 是带电胶体晶体固定化前后 Kossel 激光衍射的图样, 从图 4(a)可以看出固定化前悬浮液中胶体晶体衍射图像, 呈现与(111)面衍射环相交的六条对称的 Kossel 线. 它们对应的晶面指数分别为(200)、(020)、(002)、 $(\bar{2}00)$ 、 $(0\bar{2}0)$ 和 $(00\bar{2})$, 这种衍射图样是密堆积层 A、B 和 C 以一定的随机性排列的堆无序结构^[39]. 图 4(b)是固定化的胶体晶体 Kossel 激光衍射图样, 具有同样的堆无序结构^[39]. 从两个图样的分析可以看出固定化的胶体晶体可以保持固定前胶体晶体的堆无序结构. 只是固定化后的 Kossel 衍射图样比较模糊, 这是由于 Kossel 衍射对样品的有序性要求高, 固定化后样品中的无序胶体颗粒以及交联的水凝胶对光的散射十分强烈, Kossel 衍射产生的微弱光线受到强的干扰.

图 5 为胶体晶体固定前后的反射光谱图, 可以看出固定后的胶体晶体仍很好地保持了晶体的有序

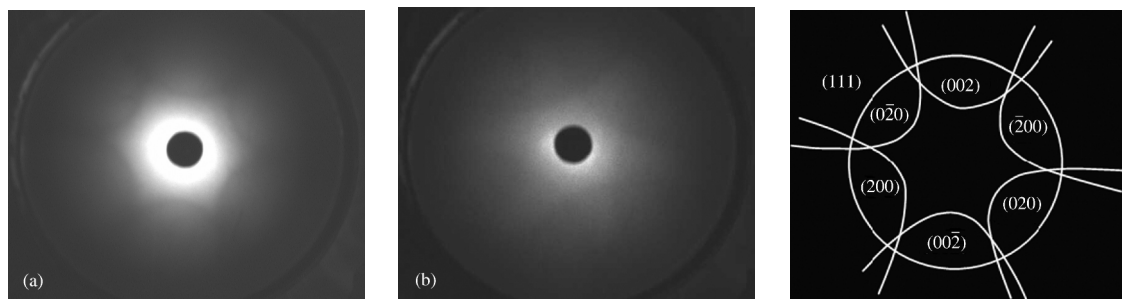


图4 胶体晶体固定化前(a)和平衡后(b)的 Kossel 衍射图样及堆无序结构衍射示意图(c)

Fig.4 Kossel diffraction images of colloidal crystals in suspension (a) and immobilized colloidal crystals after equilibrium (b) and schematic diagram of the stacking disorder structure (c)

$w(\text{PS-177})=7.8\%$

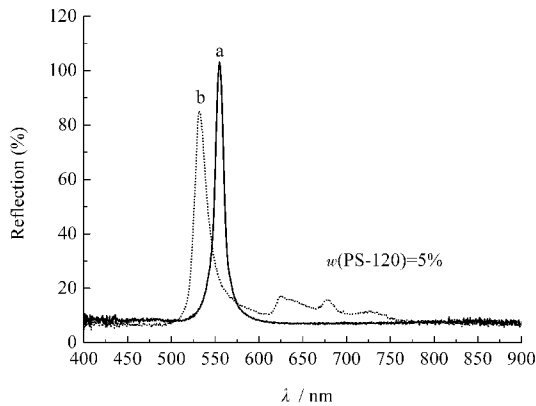


图 5 胶体晶体固定前(a)后(b)的反射光谱移动

Fig.5 Shift of reflection spectra before (a) and after (b) the immobilization

表 1 胶体晶体固定化前后晶体参数的变化

Table 1 Change of parameters of colloidal crystals before and after the immobilization

Sample	λ_p /nm	d /nm	L /μm
colloidal crystal in suspension	554.77	255.19	11.9
immobilized colloidal crystals	531.41	244.44	8.4

λ_p : peak wavelength; d : lattice spacing; L : colloidal crystals size

性. 由图 5 和表 1 的胶体晶体固定化前后晶体参数数据可知, 反射光谱峰的位置略向小波长移动约 20 nm, 这可能是由于光聚合反应过程造成体积的收缩, 引起晶体晶格的变小. 固定化后的反射光谱峰较固定前变宽, 根据公式(5)可以计算晶体的尺寸(表 1), 可以看出晶体的尺寸由固定化前的约 11.9 μm 减小到固定化后的 8.4 μm, 这是因为胶体晶体的弹性模量非常小(大约 10^2 - 10^3 Pa), 晶体很容易被破坏, 光聚合反应可能对晶体造成了一些破坏, 使晶体变小.

3.2 胶体晶体固定化后结构的稳定性

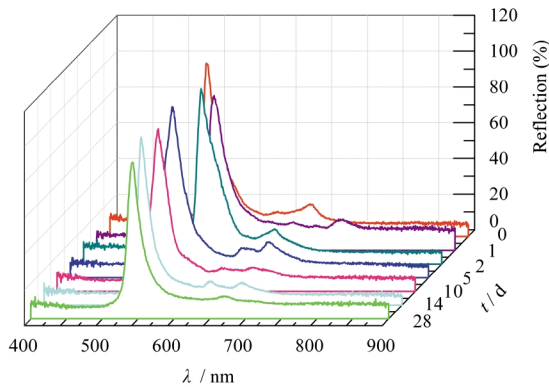


图 6 固定化胶体晶体在 Milli-Q 水中反射光谱随时间的变化

Fig.6 Reflection spectra of immobilized colloidal crystals at different time in Milli-Q water

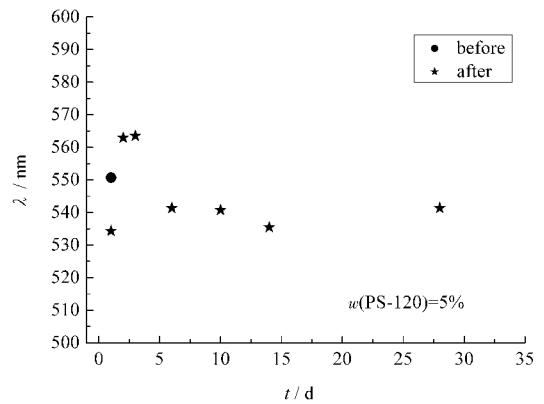


图 7 胶体晶体固定化前后衍射峰的波长随时间的变化

Fig.7 Dependence of reflectance peak wavelength on time before and after the colloidal crystal immobilization

图 6 给出了固定化胶体晶体在 Milli-Q 水中光谱图随时间的变化, 图 7 是固定化后的胶体晶体反射峰对应的波长随着时间的变化图. 根据布拉格方程 $m\lambda = 2nds\sin\theta$, 可知布拉格衍射峰对应的波长的移动反映了胶体晶体的溶胀或收缩行为. 从图 6、7 可以看出, 刚制备的水凝胶胶体晶体用 Milli-Q 水多次清洗, 并浸泡在 Milli-Q 水中, 水凝胶胶体晶体最初几天会发生明显的溶胀, 布拉格衍射波长大于固定化前胶体晶体的衍射波长. 这可能是由于光固化未反应的物质造成水凝胶体积溶胀, 胶体颗粒间距变大, 衍射向长波移动. 经过 2-5 天多次清洗浸泡水凝胶胶体晶体膜达到平衡, 并且回到比溶胀前衍射波长稍大的位置. 说明刚制备的水凝胶胶体晶体有一段溶胀-消溶胀达到平衡的时间. 从图 7 可看出达到平衡(第 5 天)后, 胶体晶体可以长时间地保持晶格常数不变. Goldberg 等^[24]曾报道固化后的水凝胶在密封的容器内至少可以保存 3 年以上.

4 结论

采用光引发聚合物单体聚合来固化胶体晶体. 分别利用反射光谱和 Kossel 衍射技术跟踪测量了胶体晶体固定化前后晶体结构和晶格常数的变化. 实验结果显示, 固定化后的胶体晶体保持了固定化前胶体晶体的结构, 不过晶体的尺寸和晶格常数略微变小. 这可能是由于胶体晶体的弹性模量比较低, 很容易变形破坏, 剧烈的光聚合过程对晶体造成扰动使得晶体尺寸减小, 而且, 光聚合反应本身产生收缩, 压缩晶格间距, 晶格常数变小.

通过跟踪水凝胶胶体晶体在 Milli-Q 水中反射

光谱的变化发现,固化的水凝胶胶体晶体放在 Milli-Q 水中前期会发生溶胀,晶格间距变大.这是由于固定化未反应的物质造成水凝胶的溶胀而引起的.随着多次洗涤,胶体晶体经过 2-5 天溶胀-消溶胀过程达到平衡,水凝胶胶体晶体的反射光谱回到最初的位置.平衡后的胶体晶体很稳定,晶体结构、晶格常数等参数都基本不再变化.因此,本文的研究表明固定化的水凝胶胶体晶体与悬浮液中的胶体晶体相比,克服了对离子、外界干扰的敏感性,可以长时间地保持晶体的结构.同时,固定化的胶体晶体的抗干扰性将可以用来方便地保存和研究胶体晶体,为胶体晶体的潜在应用提供了实验基础.

References

- Zhu, J.; Li, M.; Rogers, R.; Meyer, W.; Ottewill, R. H.; Russell, W. B.; Chaikin, P. M. *Nature*, **1997**, **387**: 883
- Jiang, P.; Bertone, J. F.; Colvin, V. L. *Science*, **2001**, **291**: 453
- Ramos, L.; Lubensky, T. C.; Dan, N.; Nelson, P.; Weitz, D. A. *Science*, **1999**, **286**: 2325
- Velikov, K. P.; Christova, C. G.; Dullens, R. P. A.; Alfons, V. B. *Science*, **2002**, **296**: 106
- Holtz, J. H.; Asher, S. A. *Nature*, **1997**, **389**: 829
- Zhang, K. Q.; Liu, X. Y. *Nature*, **2004**, **429**: 739
- Gasser, U.; Weeks, E. R.; Schofield, A.; Pusey, P. N.; Weitz, D. A. *Science*, **2001**, **292**: 258
- Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, **58**: 2059
- Kamenetzky, E. A.; Magliocco, L. G.; Panzer, H. P. *Science*, **1994**, **263**: 207
- Foulger, S. H.; Jiang, P.; Ying, Y. R. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**: 1898
- Ge, J. P.; Hu, Y. X.; Yin, Y. D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**: 7428
- Cheng, Z. D.; Zhu, J. X.; Russel, W. B.; Meyer, W. V.; Chaikin, P. M. *Appl. Opt.*, **2001**, **40**: 4146
- Vailati, A.; Cerbino, R.; Mazzoni, S. *Appl. Opt.*, **2006**, **45**: 2155
- Cheng, Z. D.; Chaikin, P. M.; Zhu, J. X.; Russel, W. B.; Meyer, W. V. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, **88**: 015501
- Okubo, T. *Prog. Polym. Sci.*, **1993**, **18**: 481
- Pusey, P. N.; van Megen, W. *Nature*, **1986**, **320**: 340
- Rintoul, M. D.; Torquato, S. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 9258
- Schope, H. J.; Decker, T.; Palberg, T. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 10068
- Asher, S. A.; Holtz, J.; Liu, L.; Wu, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**: 4997
- Asher, S. A.; Holtz, J.; Weissman, J.; Pan, G. S. *MRS Bull.*, **1998**, **23**: 44
- Foulger, S. H.; Jiang, P.; Lattarn, A. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**: 685
- Dai, Y.; Bao, H.; Lin, J. P.; Foulger, S. H. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, **64**: 2275
- Ying, Y. R.; Xia, J. Q.; Foulger, S. H. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **90**: 071110
- Goldberg, R.; Schope, H. *J. Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 6095
- Iwayama, Y.; Yamanaka, J.; Takiguchi, Y. *Langmuir*, **2003**, **19**: 977
- Jethmalani, J. M.; Sunkara, H. B.; Ford, W. T. *Langmuir*, **1997**, **13**: 2633
- Jethmalani, J. M.; Ford, W. T.; Beaucage, G. *Langmuir*, **1997**, **13**: 3338
- Jethmalani, J. M.; Ford, W. T. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**: 2138
- Liu, L.; Xu, S. H.; Liu, J.; Sun, Z. W. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, **326**: 261
- Liu, L.; Xu, S. H.; Liu, J.; Duan, L.; Sun, Z. W.; Liu, R. X.; Dong, P. *Acta Phys. Sin.*, **2006**, **55**: 6168 [刘蕾, 徐升华, 刘捷, 段俐, 孙祉伟, 刘忍肖, 董鹏. 物理学报, **2006**, **55**: 6168]
- Liu, L.; Xu, S. H.; Sun, Z. W.; Duan, L.; Xie, J. C.; Lin, H. *Acta Phys. Sin.*, **2008**, **57**: 7367 [刘蕾, 徐升华, 孙祉伟, 段俐, 谢京昌, 林海. 物理学报, **2008**, **57**: 7367]
- Liu, L.; Wang, J.; Xu, S. H.; Sun, Z. W. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2009**, **22**: 41
- Kim, J. H.; Chainey, M.; EL-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.*, **1992**, **30**: 171
- Wei, J.; Jin, Y. Z. Photo-cured coating. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 36-52 [魏杰, 金养智. 光固化涂料. 北京: 化学工业出版社, 2005: 36-52]
- Okubo, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1986**, **82**: 3163
- Arora, A. K.; Tata, B. V. R. Ordering and phase transitions in charged colloids. New York: VCH Publisher Inc., 1996: 41-68
- Clark, N. A.; Hurd, A. J.; Ackerson, B. J. *Nature*, **1979**, **281**: 57
- Ackerson, B. J.; Clark, N. A. *Phys. Rev. Lett.*, **1981**, **46**: 123
- Wilson, A. J. C. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1942**, **180**: 277