



论文

PS-PBA粒子分散系的介电弛豫谱解析 ——同、反离子对弛豫的影响及表界面电参数的计算

赵孔双*, 聂梦云, 王华瑞, 李娇阳

北京师范大学化学学院, 北京 100875

*通讯作者, E-mail: zhaoks@bnu.edu.cn

收稿日期: 2009-08-27; 接受日期: 2009-10-11

摘要 制备了近纳米级的聚苯乙烯-丙烯酸丁酯 (PS-PBA) 复合微球粒子, 并在 40 Hz~110×10⁶ Hz 的宽频范围测量了该粒子分散在 9 种电解质中时的介电弛豫谱, 发现了与 PS 微球粒子分散系不同的特异介电弛豫: 低频弛豫对反离子种类具有敏感性而高频弛豫则与电解质种类几乎无关; 根据 Shilov-Dukhin 模型和 M-W-O 模型分别分析了高、低频率的弛豫机制, 并通过对介电谱的 Cole-Cole 拟合获得了各体系的介电参数. 进一步利用 Hanai 方法由介电参数计算获得了所有体系的相参数; 详细分析了体系的内部参数受 PS-PBA 微球自身结构以及电解质种类影响的原因; 讨论了离子扩散系数对介电参数的影响, 从而得出了低、高频的弛豫特征时间分别由同离子的扩散系数和反离子的扩散系数所决定之结论. 最后, 结合 Grosse 宽频介电理论计算了粒子表面的以及双电层的主要电参数, 并分析了电解质种类差异对这些电参数的影响.

关键词PS-PBA 微球
介电弛豫谱
离子扩散系数
双电层
动电参数

1 引言

在与材料科学和胶体化学基础相关的研究中, 纳米粒子分散系作为一种新的分散体系因其特殊的性质而倍受关注^[1-5]. 在进行沉降、聚集、稳定性等电动力学和界面双电层性质的理论研究时, 大都以聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 微球为模型实验体系^[6-8]. 但是, 在这些研究中, 一些理论参数特别是某些电动力学数据还需多次实验逐一获得, 这样便增加了产生测量误差的机会. 介电谱作为一种原位探测非均质体系内部各组成相以及界面信息的谱学方法, 在研究非均匀体系方面具有明显的优势, 故有很多研究都集中在 PS 微球分散系的研究上^[9-12], 特别是近年来, 关于纳米粒子体系的介电谱解析法有了新的发展^[13-15]. 这样, 无需很多单独的实验特别是无需样品分离实验, 只要根据适当的理论模型解析介电谱

获得相参数, 再结合必要的电动力学理论便可计算出分散粒子内部的以及相界面的诸多动电参数^[16,17].

PS 微球因其制备简单且带固定电荷, 在电解质溶液中其表面可形成理想的双电层, 因此以往介电谱研究都以其作为模型体系. 但实验方面的研究远远少于理论计算和模拟研究, 因此, 对一些理论预测尚缺少必要的实验验证^[16-18]. 此外, 即便是很少的实验研究或数值模拟研究也都集中在考察粒子的半径、浓度以及荷电量等条件的改变对体系介电行为的影响上^[18-20]. 换言之, 以往的注意力都集中在引起弛豫现象的粒子本身上而对介质条件的改变的研究工作尚少. 然而, 界面极化引起的弛豫与介质的性质也有很大关系, 因此通过改变离子种类和浓度来考察粒子界面双电层性质从介电谱解析方法上以及纳米粒子界面电动力学性质研究方面都显得十分重要.

本研究选取新粒子, 聚苯乙烯-聚丙烯酸丁酯

poly(butyl acrylate) (PBA)共聚 PS-PBA 微球分别分散在 9 种电解质溶液中形成的粒子分散系作为研究体系. 该体系既保留了 PS 微球的单分散、表面荷电的特性, 又因为聚合过程中引入了丙烯酸丁酯后, 由于酯基的亲水性使 PS-PBA 微球的含水量增大, 故其表面结构相对聚苯乙烯较为疏松, 比 PS 球刚性程度有所下降而更具弹性. 同时, 因 PS-PBA 在结构上和带电性质上与 PS 球存在明显差异, 因此, 用通过解析介电谱来获取粒子界面双电层电学信息的手段考察粒子本体以及相界面的性质具有特殊的意义. 本研究在方法和实验体系上都对曾经完成的关于 PS 分散系的研究^[21]进行了拓展, 同时, 考察直接影响 PS-PBA 新粒子微球界面双电层性质在介质离子条件变化下的介电弛豫行为, 解释弛豫机制并详细地解析相参数, 进一步利用介电谱解析的结果计算动电参数.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

2.1.1 试剂

苯乙烯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸, 十二烷基硫酸钠, 过硫酸氨, NaCl, KCl, NaAc, KAc, CaCl₂, MgCl₂·6H₂O, BaCl₂, ZnCl₂, MgSO₄ 以及乳化剂 Op-10 均为北京化工厂生产, 分析纯. 二次蒸馏水电导率低于 10⁻⁶ S/cm.

2.1.2 仪器

精密阻抗分析仪 (Agilent 4294A precision impedance analyzer), 恒温磁力搅拌器(配有水浴).

2.2 PS-PBA微球悬浮液的制备

2.2.1 乳液聚合法制备单分散苯丙聚合物乳液

(1) 按表 1 中各组分的量称取各单体及试剂, 分为 A, B, C, D 四组按要求混合; (2) 在装有电动搅拌器球形冷凝管和两个恒压滴液漏斗的 250 mL 磨口四口瓶中, 加入 D; 另将 A 和 B 分别装入两个恒压滴液漏斗. 开动搅拌并开始加热; (3) 待温度升到 60 °C 时, 加入组分 C, 继续加热, 待温度升至 78 °C 且恒定时, 开始匀速滴加组分 A 和 B, 滴加时间为 3 小时左右. 制得的苯丙聚合粒子的透射电镜如图 1 所示, 为粒子半径约为 120±10 nm 的表面疏松的单分散体系.

表 1 单分散苯丙聚合物乳液聚合配方

组分	原料及含量
A	苯乙烯(15.44 mL), 丙烯酸丁酯(3.34 mL), 丙烯酸(2.86 mL)
B	乳化剂 Op-10(0.444 g), 十二烷基硫酸钠(0.266 g), 过硫酸氨(0.0924 g), 碳酸钠(0.03 g), 去离子水(20 mL)
C	过硫酸氨(0.0308 g), 去离子水(5 mL)
D	去离子水(15 mL)

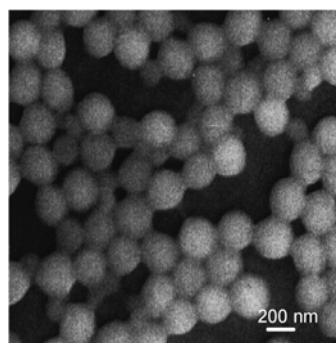


图 1 PS-PBA 微球的 TEM 电镜照片

2.2.2 PS-PBA微球悬浮液的透析处理

第一组: 配制浓度均为 30 mmol 的 4 种电解质 (KCl, NaCl, KAc, NaAc) 于 100 mL 容量瓶中定容. 之后, 用移液管移取 4 mL 溶液到透析盒中稀释至 400 mL, 得到 0.3 mmol 的 4 种电解质溶液; 第二组: 同上方法配制 0.2 mmol 的 (ZnCl₂, BaCl₂, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄) 5 种电解质溶液. 各组取等体积(约 1 mL)均匀分散的乳液 5 份分装到透析袋中, 置于各电解质溶液中浸泡. 经该法处理后的测量样品非常稳定, 48 小时或者更长时间仍然观察不到聚沉和结块现象.

2.3 介电测量

将按上述方法制备的 PS-PBA 微球静置透析 48 小时, 然后进行介电测量. 测量频率为 40 Hz~110 MHz, 使用计算机控制的仪器 (Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪) 对体系进行频率扫描, 在该频率范围内以对数平均分布方式取 80 个点. 测量电压 100 mV, 使用同心圆铂电极玻璃测量池^[21], 测量温度为 (28±0.5) °C.

3 介电模型和谱的解析方法

3.1 介电模型

为解析介电谱, 我们考虑如图 2 所示的复介电常

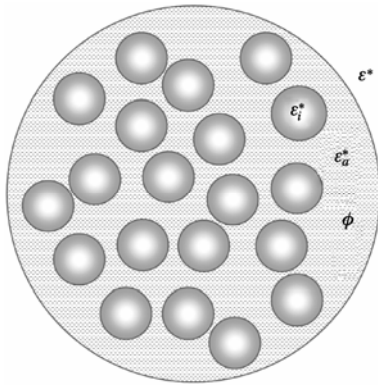


图 2 PS-PBA 微球粒子分散系的介电模型

数为 ε_i^* 的 PS-PBA 粒子以体积分数 ϕ 分散在介质 ε_a^* 中构成的、复介电常数为 ε^* 的粒子分散系的介电模型. 粒子内以及介质的介电常数和电导率 (ε_i, κ_i 和 ε_a, κ_a) 可根据式 $\varepsilon_i^* = \varepsilon_i + \kappa_i / j\omega\varepsilon_0$ 计算而得. 当粒子的浓度较大时, 分散系整体的复介电常数 $\varepsilon^* (= \varepsilon - j\varepsilon'')$ 与分散系的组成相粒子 ε_i^* 以及介质 ε_a^* 之间的关系可以用 Hanai 公式表示^[22, 23]:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_i^*}{\varepsilon_a^* - \varepsilon_i^*} \left(\frac{\varepsilon_a^*}{\varepsilon^*} \right)^{1/3} = 1 - \phi \quad (1)$$

3.2 解析方法

利用 Hanai 公式(1)^[23]可从实验测得的介电谱中求解出分散粒子和介质的介电常数和电导率 ($\varepsilon_i, \kappa_i, \varepsilon_a, \kappa_a$), 以及粒子在分散系中的浓度即体积分数 (ϕ) 等参数群, 称为相参数. 解析过程需要反映介电谱特征的介电参数或称弛豫参数.

3.2.1 介电参数的确定

在本实验中给出的介电谱(图 3)中, 表征两个弛豫的介电参数包括: 介电常数和电导率在低、中和高频段的极限值 $\varepsilon_l, \varepsilon_m, \varepsilon_h, \kappa_l, \kappa_m, \kappa_h$, 低、高频弛豫的弛豫频率 f_{0l}, f_{0h} (或弛豫时间 $\tau_h = 1/2\pi f_{0h}, \tau_l = 1/2\pi f_{0l}$), 以及低、高频弛豫时间的分布系数 β_l, β_h 等. 这些参数通过采用公式(2)表示的带去极化项 $A\omega^{-m}$ 的 Cole-Cole 方程拟合介电谱数据来获得, 同时也消除了电极极化(图 3 中低于 10^3 Hz 范围随频率减小介电常数急剧增加的部分)的影响^[24, 25]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon - j\varepsilon'' = \varepsilon_h + \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i}{1 + (j\omega\tau_i)^{\beta_i}} + A\omega^{-m} \quad (2)$$

其中 $\varepsilon, \varepsilon''$ 分别为复介电常数的实部和虚部, 即通常可测量的介电常数和介电损失, ε'' 与分散系整体的电导率 κ 有如下关系 $\varepsilon'' = j\kappa / \omega\varepsilon_0$; $\Delta\varepsilon_i$ 为弛豫强度, $\omega (= 2\pi f)$ 为角频率; A 和 m 分别为可调参数; 本测量结果显现两个弛豫的介电谱, 故式(2)的求和项中的 i 为 2.

3.2.2 相参数的算出

因为本实验中测量的 PS-PBA 微球粒子分散系的体积分数(粒子浓度)较大, 故采用根据 Hanai 理论式建立的解析方法^[23, 26]从介电参数计算相参数. 该解析方法给出了相参数与介电谱中高、低频极限值等介电参数之间的关系:

$$\frac{\varepsilon_h - \varepsilon_l}{\varepsilon_a - \varepsilon_l} \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_h} \right)^{1/3} = 1 - \phi \quad (3)$$

$$\varepsilon_l \left(\frac{3}{\kappa_l - \kappa_i} - \frac{1}{\kappa_l} \right) = 3 \left(\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_l}{\kappa_a - \kappa_i} + \frac{\varepsilon_l}{\kappa_l - \kappa_i} \right) - \frac{\varepsilon_a}{\kappa_a} \quad (4)$$

$$\kappa_h \left(\frac{3}{\varepsilon_h - \varepsilon_l} - \frac{1}{\varepsilon_h} \right) = 3 \left(\frac{\kappa_a - \kappa_l}{\varepsilon_a - \varepsilon_l} + \frac{\kappa_l}{\varepsilon_h - \varepsilon_l} \right) - \frac{\kappa_a}{\varepsilon_a} \quad (5)$$

$$\frac{\kappa_l - \kappa_i}{\kappa_a - \kappa_i} \left(\frac{\kappa_a}{\kappa_l} \right)^{1/3} = 1 - \phi \quad (6)$$

对上面方程进行程序化计算可求解出反映体系内部信息的相参数: 粒子和电解质溶液的介电常数和电导率以及粒子的浓度 ($\varepsilon_i, \kappa_i, \varepsilon_a, \kappa_a, \phi$).

4 结果与讨论

4.1 PS-PBA微球在电解质溶液中的介电谱

4.1.1 PS-PBA/KCl NaCl KAc NaAc体系

图 3 表示的是 PS-PBA 微球分别与浓度为 0.3 mmol/L 的 KCl, NaCl, KAc 和 NaAc 4 种电解质溶液(3.1.2 节中第一组体系)形成的分散系的介电谱, 从该介电谱的实部图, 即图 3(a)表示的 $\varepsilon - f$ 图中可以看到分别在 $f_{0l} \approx 10^5$ Hz 和 $f_{0h} \approx 10^7$ Hz 附近有两个明显的弛豫; 而在图 3(b)表示的虚部图 $\varepsilon'' - f$ 中则显示出这两个弛豫的特征: 高频弛豫基本一致而低频弛豫的弛豫时间 $\tau_l (= 1/2\pi f_{0l})$ 和弛豫强度 $\Delta\varepsilon_l (= \varepsilon_l - \varepsilon_m)$ 则不尽相同. 利用式(2)拟合介电谱得到的介电参数以及利用公式(3)~(6)获得的相参数列于表 2 中.

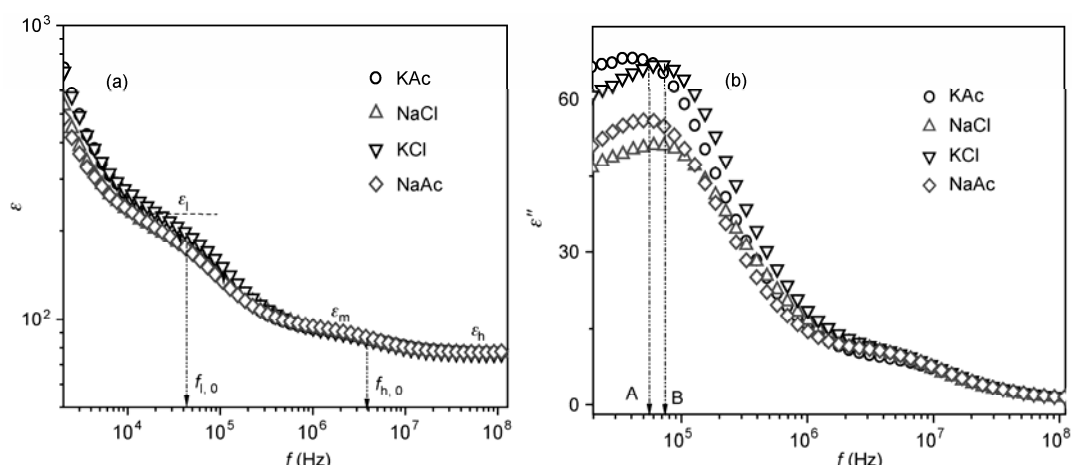


图3 PS-PBA 微球/0.3 mmol/L KCl, NaCl, KAc, NaAc 电解质分散系的介电谱. (a) 实部图 ϵ' - f ; (b) 虚部图 ϵ'' - f

表2 PS-PBA 微球分散在 0.3 mmol/L 电解质(KCl, NaCl, KAc, NaAc)中的介电参数和相参数

Electrolyte	Dielectric parameters					Phase parameters			
	ϵ_i	ϵ_m	ϵ_h	f_{01} (Hz)	f_{02} (Hz)	ϵ_i	κ_i (10^3 S/m)	κ_a (10^3 S/m)	ϕ (%)
KCl	270	90	74.5	55332	5689070	43.57	54.40	7.720	10.90
NaCl	246	83	76.1	52811	4938562	33.68	41.48	7.000	5.20
NaAc	241	92	76.8	57052	4889070	57.76	53.20	5.710	9.50
KAc	238	90	76.5	59948	5870000	56.61	60.50	8.910	10.20

4.1.2 PS-PBA/ZnCl₂, BaCl₂, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄ 体系

图4表示的是由PS-PBA微球分别与0.3 mmol/L的ZnCl₂, BaCl₂, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄ 5种电解质溶液(3.1.2中第二组体系)形成的分散体系的介电谱,从图中同样可以看到所有这5个体系都出现两个弛豫.而且高频弛豫位置和强度变化不大,而低频弛豫则各不相同,同上方法获得的介电参数和相参数一并列于表3中.

4.2 弛豫机制

介电谱图3和4表明:两组粒子分散系的介电谱都是由低、高频两个具有不同机制的弛豫所组成,分别作如下讨论.

4.2.1 低频弛豫的解释

低频弛豫被认为是在粒子表面的双电层中的所谓反离子极化引起的,根据离子在粒子表面的迁移过程,该极化可分为表面扩散机制(SDM)和体扩散机制(VDM)两种^[27, 28],即离子不仅沿粒子表面切向运

动,还与本体溶液中的离子进行径向的交换.一般地,这两种扩散机制对于粒子分散系是同时存在的,而究竟哪种机制起支配性的作用取决于分散粒子、分散介质、以及它们之间的相界面的性质.我们认为,粒子和溶液界面的双电层中的反离子的径向扩散使其在粒子周围建立了浓度梯度,由此产生的扩散电流的建立需要时间,因而导致低频弛豫产生.

对于表2给出的低频弛豫频率 f_{01} 的数据,可以用Grosse等根据Shilov-Dukhin模型导出的关于低频弛豫时间 τ_1 和粒子半径 a 的公式(7),以及和正、负离子的扩散系数 D^+ , D^- 等因素相关的公式(8)来解释^[8,20]:

$$\tau_1 \approx \left[\frac{1}{(R^+ + 2)D^+} + \frac{1}{(R^- + 2)D^-} \right] \frac{a^2}{2} \quad (7)$$

根据文献中间变量 $R^+ \gg R^-$,因此,忽略括号内第一项后式(7)可简化为:

$$\tau_1 \approx \frac{1}{(R^- + 2)D^-} \cdot \frac{a^2}{2} \quad (8)$$

这表明低频弛豫时间 τ_1 只与负离子扩散系数 D^- 有关,而本实验所用的粒子为荷负电的PS-PBA微球,

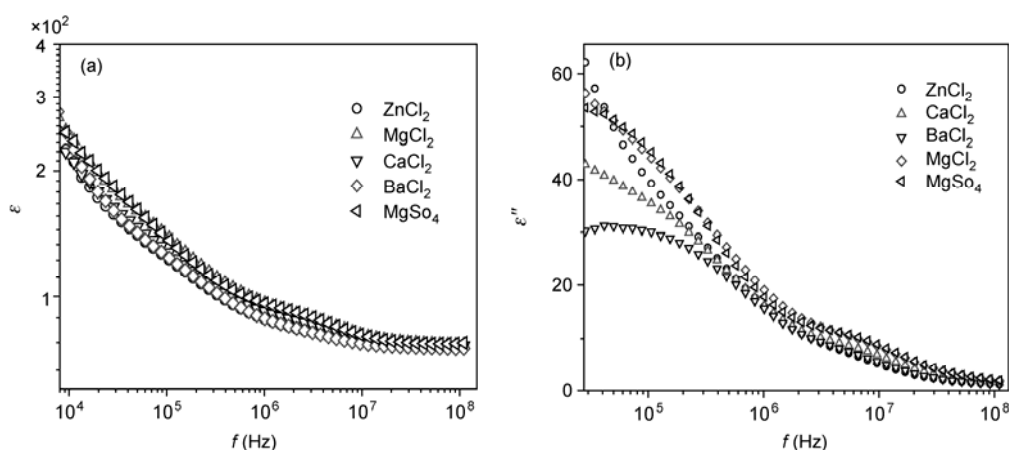


图 4 PS-PBA 微球/0.3mmol/L ZnCl₂, BaCl₂, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄ 电解质分散系的介电谱. (a) 实部图 ϵ' - f ; (b) 虚部图 ϵ'' - f

表 3 PS-PBA 微球分散在 0.3 mmol/L 电解质(ZnCl₂, BaCl₂, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄)中的介电参数和相参数

Electrolyte	Dielectric parameters					Phase parameters			
	ϵ_i	ϵ_m	ϵ_h	f_{01} (10^3 Hz)	f_{02} (10^3 Hz)	ϵ_i	κ_i (10^3 S/m)	κ_a (10^3 S/m)	ϕ (%)
ZnCl ₂	172	82	76	72.31	316.00	58.6	23.2	8.26	14.40
MgCl ₂	234	95	76	70.86	500.00	56.6	54.3	7.14	13.80
BaCl ₂	176	83	75	71.88	351.00	54.5	26.7	8.43	14.30
CaCl ₂	192	84	76	71.00	433.00	51.0	36.2	8.09	8.30
MgSO ₄	234	89	77	50.37	519.44	60.6	47.5	6.94	9.70

故这里的负离子为同离子. 因此, 理论上判定低频弛豫的特征时间主要由同离子扩散系数 D 所决定. 换言之, 对于相同的同离子为介质的粒子分散系, 其弛豫时间或弛豫频率 f_0 应该是相同的. 这在我们的实验中得到了证实: 从对表 2 给出的第一组体系获得的低频特征频率 f_{01} ($= 1/2\pi\tau_1$) 数值的分析, 可以看出: 相同负离子的电解质溶液的 f_{01} (Hz) 是基本一致的, 如 NaCl 和 KCl 的 f_{01} 非常接近(分别为 55332 和 52811 Hz); 而 NaAc 和 KAc 的 f_{01} 非常接近(分别为 57051 和 59948 Hz), 这点从第一组体系的介电谱的原始图中也可看出(见图 3(b)中的 A 线和 B 线); 再看表 3 表示的第二组数据, 阴离子均为氯离子的前 4 种电解质溶液, 它们的低频特征频率 f_{01} 不仅在数量级上是一致的, 而且在数值也彼此非常接近(分别为: 72.30, 70.86, 71.88, 71.000 (10^3 Hz)). 综上分析, 我们得出结论: 无论哪组体系, 同离子的特征弛豫频率即弛豫时间是相同的, 这与依据 Gross 理论的分析结果是一致的; 同时, 低频弛豫的分析结果表明, 分散在电解质溶液中的高分子粒子确实受到溶液中存在的同离子的影响.

4.2.2 高频弛豫的解释

在高频电场下, 粒子与溶液之间的界面双电层的扩散层中的反离子除了在电场作用下做径向扩散之外, 紧密层中的反离子还沿粒子的表面做切向运动, 当频率很高时, 离子的迁移跟不上电场的变向从而使离子累积在粒子和电解质的相界面上, 形成所谓的 M-W-O 界面极化. 对于高频弛豫的讨论, 利用 Gross 等在经典的 M-W-O 模型的基础之上导出的高频弛豫时间 τ_h 的表达式^[20, 81]:

$$\tau_h = \frac{kT}{2e^2C_\infty} \frac{\epsilon_0(\epsilon_i + 2\epsilon_a)}{(2R^+ + 1)D^+ + (2R^- + 1)D^-} \quad (9)$$

类似地, 因为 $R^+ \gg R^-$, 忽略上式分母中的第二项, 式(9)可简化为:

$$\tau_h = \frac{kT}{2e^2C_\infty} \frac{\epsilon_0(\epsilon_i + 2\epsilon_a)}{(2R^+ + 1)D^+} \quad (10)$$

式中 k 和 T 分别为 Boltzmann 常数和开尔文温度; C_∞ 为本体溶液的离子浓度, ϵ_i 和 ϵ_a 如前所述分别为分散粒子内部和连续介质的介电常数. 由此看出: 高频

弛豫时间由反离子扩散系数 D^+ 所决定. 同样在表 2 中可观察到对于相同的反离子, 其高频弛豫特征频率 f_{0h} (Hz) 是非常相近的: NaCl 和 NaAc 的 f_{0h} 分别为 4937562 和 4889070 Hz; KCl 和 KAc 的 f_{0h} 分别为 5689070 和 5870000 Hz; 此外, 表 3 也表示, 具有相同的反离子的 $MgSO_4$ 和 $MgCl_2$ 其高频特征频率 f_{0h} 也是非常相似, 分别为 519.44×10^3 和 500.0×10^3 Hz. 至此, 我们的介电谱解析与理论公式所给出的预测十分吻合, 或者说低频弛豫理论可以很好地解释我们的实验结果.

4.3 相参数的计算及解释

根据图 2 表示的介电模型和 3.2 给出的 Hanai 理论解析式, 利用表 2 和 3 中的介电参数求解出 PS-PBA 微球粒子内部以及电解质溶液介质的电参数, 分别和各自的介电参数一道列表于表 2 和 3 中. 从表 2 和 3 给出的两组相参数的数值可以明显地看出: PS-PAB 粒子内部的介电常数 ϵ_i 明显地高于聚苯乙烯-丙烯酸酯材料本身的(干态的)介电常数(≈ 5). 对此解释如下: 由于疏松的 PS-PAB 微球与刚性的 PS 微球结构不同, 特别是聚苯乙烯-丙烯酸酯的结构中存在亲水基, 使得在长时间浸泡过程中大量水分子进入粒子内部, 从而使 ϵ_i 发生改变. 由下式可算出含水量^[29]:

$$\epsilon_i = \epsilon_w f_w + \epsilon_p (1 - f_w) \quad (11)$$

式中 ϵ_w , ϵ_p 分别为粒子内部空隙中溶液的和聚苯乙烯-丙烯酸酯材质自身的介电常数, f_w 为粒子的含水量, 计算的结果列于表 4 中. 可以看出水的含量均在 50% 以上, 因此使得电解质中的微球的介电常数远远高于聚合物本身的 ϵ_p (≈ 5)、但低于介质水的 ϵ_w (≈ 78), 此结果表明介电谱解析获得的微球内部的介电常数是

合理的.

表 2 和 3 还给出了解析计算求得的微球内部的电导率 κ_i , 该值比作为连续介质的电解质溶液的电导率 κ_a 大 1 个数量级左右, 其原因可以解释如下: 虽然作为绝缘材料的 PS-PAB 微球粒子自身的电导率 $\kappa_p \approx 0$, 但实验给出的电导率的值可以考虑为 PS-PAB 微球在电场作用下所表现出来的有效电导率 κ_{eff} , 其数值通过 O'Konski 公式^[30]与粒子和溶液界面的双电层中产生的表面电导率 λ 和粒子半径 a 有关:

$$\kappa_{eff} = \kappa_p + \frac{2\lambda}{a} \quad (12)$$

因 $\kappa_p \approx 0$, 故 $\kappa_{eff} \approx 2\lambda/a$. 利用下式从介电参数(高频弛豫的弛豫强度 $\Delta\epsilon_h = \epsilon_h - \epsilon_h$, 见表 2 和 3)和相参数 (ϵ_i , κ_i , ϵ_a , κ_a , Φ 参见图 2)计算出表面电导率 λ :

$$\Delta\epsilon_h = 9\phi \frac{[\epsilon_i \kappa_a - \epsilon_a (\kappa_i + 2\lambda/a)]^2}{(\epsilon_i + 2\epsilon_a)(\kappa_i + 2\lambda/a + 2\kappa_a)^2} \quad (13)$$

再根据粒子半径 a 和式(12)计算出有效电导率 κ_{eff} , 结果列于表 5 中. 表中可以看出 κ_{eff} 与用 Hanai 方法解析介电谱得到的 κ_i 在数值上十分接近, 这说明粒子表面电导的存在是其电导率 κ_i 高于介质的电导率 κ_a 的原因之一. 此外, 疏松的 PS-PAB 微球内的孔道中所包含的水溶液, 以及离子在固定电荷表面的迁移也是导致 κ_i 大于介质电导率 κ_a 的原因. 对于解析介电谱获得的另外一个参数, 分散粒子的体积分数 ϕ , 其值也都在样品制备的实验条件之内.

以上, 我们讨论了双弛豫介电谱的低频和高频弛豫的起因, 以及反离子和同离子对弛豫的影响; 并很好地解释了利用理论计算获得的 PS-PAB 微球的和介质的电参数, 结果表明: 本工作采用的模型和解析方法是合理的, 相参数的值是可信的.

表 4 利用式(11)计算的 PS-PBA 微球在不同电解质溶液中的含水率

Electrolyte	KCl	NaCl	KAc	NaAc	ZnCl ₂	BaCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄
Volume fraction f_w (%)	52.1	69.7	71.3	38.8	72.4	66.9	69.7	62.2	75.1

表 5 利用式(12)和(13)计算的 PS-PBA 微球在电解质(ZnCl₂, BaCl₂, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄)中的有效电导率和用 Hanai 法解析的粒子电导率

Electrolyte	KCl	NaCl	KAc	NaAc	ZnCl ₂	BaCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄
Conductivity κ_i	54.4	41.5	60.5	53.2	23.2	26.7	54.3	36.2	47.5
Effect conductivity κ_{eff} (10^3 S/m)	58.4	45.5	63.8	55.8	23.7	28.0	57.3	38.8	50.0

4.4 粒子表面以及双电层的电参数计算

4.4.1 表面电导率 λ

在考虑了粒子表面电导率的 Grosse 全频介电理论中, 实验获得的介电参数 $\Delta\epsilon_h$ 、根据模型计算出来的反映粒子分散系内各组成相电性质的相参数(ϵ_i , ϵ_a , κ_i , κ_a , ϕ)以及表面电导率 λ 之间存在式(13)所给出的关系^[30]. 在前面的讨论中介电参数可通过拟合介电谱确定, 相参数可通过 Hanai 方法计算, 因此将这些结果带入式(13)便可计算出 PS-PAB 微球在不同电解质中的表面电导率值.

4.4.2 表面电荷密度 σ

在分散系的界面极化理论中, 粒子表面的电荷密度和表面电导率之间具有如下直接关系^[31]:

$$\sigma = \frac{\lambda}{e^2 u} \quad (14)$$

式中 e 是反离子所带电荷, σ 是粒子表面电荷密度, u 是反离子的淌度. 因此将 u 和利用式(13)计算出来的表面电导率带入上式便可计算出表面电荷密度 σ 的值.

4.4.3 Zeta电势 ζ

同样在分散系的界面极化理论中, zeta 电势 ζ 可以利用前面计算的表面电荷密度 σ 以及其他双电层参数根据下式求解^[32]:

$$\sigma = \frac{4C_e e}{\chi} \sinh\left(\frac{e\zeta}{2kT}\right) \quad (15)$$

式中 C_e 是电解质的数浓度, χ 是 Debye 长度的倒数

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_w kT}{e^2 \sum_i C_i z_i^2} \right)^{1/2} \quad (16)$$

式中的 C_i 和 z_i 分别为 i 离子的数浓度和电量. 这样, 根据式(13)~(16)计算出 PS-PBA 粒子分散在 9 种不同电解质溶液时的粒子表面电导率、表面电荷密度以及

zeta 电势, 结果列入表 6 中.

比较表 6 中前 4 种电解质(第一组)的 3 个参数值, 发现表面电导率 λ , 表面电荷密度 σ 和 zeta 电势 ζ 在实验误差范围内变化不大, 这说明该 4 种 1-1 型电解质的种类并没有对双电层的性质产生太大的影响. 因为在本实验中所用的电解质浓度是相同的, 且阴、阳离子的价态相同, 故溶液离子强度是不变的, 因此该结果说明对于本实验的 PS-PBA 微球体系, 其粒子和溶液之间的界面双电层的电性质依赖于离子强度. 事实上, 双电层厚度与离子强度关系密切, 它随离子强度的增加而减小. 这些参数与抛开阳离子为二价镁离子的 $MgCl_2$ 和 $MgSO_4$ 之外的后 5 种不对称电解质(第二组)相应的参数相比较, λ 、 σ 和 ζ 的值相差很大: 1-1 型电解质的第一组的 λ 、 σ 和 ζ 平均值分别为 3.20×10^{-9} S/m、 -5.33×10^{-2} C/m² 和 -205 mV, 而 2-1 型电解质的第二组的 λ 、 σ 和 ζ 平均值分别为 1.81×10^{-9} S/m、 -0.743×10^{-2} C/m² 和 -142 mV. 对于 $MgCl_2$ 和 $MgSO_4$ 的特殊性也许可解释为是对称性电解质的反离子对表面电导率的影响, 比如 1-1 型反离子 K^+ 和 Na^+ 相同的两组电解质 KCl, KAc 和 NaCl, NaAc 的 λ 都是相同的, 2-2 型反离子 Mg^{2+} 的一组电解质 $MgCl_2$ 和 $MgSO_4$ 的 λ 也是相同的. 这里需要指出的是, 尽管本研究中, 在介电测量和解析之上用界面电动力学公式计算得到的 PS-PAB 微球表面 zeta 电势 ζ 的值约为实验测得的 PS 系列微球的 ζ 值的 3~5 倍^[33], 但考虑到该数据是经过多次解析介电谱获得的参数基础上计算而得的, 故存在不可避免的误差因素, 因此, 本方法的结果仍具有可参考性的一面.

5 结论

制备了适合于介电测量和理论解析的、单分散的、近纳米级的 PS-PBA 复合粒子, 在 40 Hz~ 110×10^6 Hz 的宽频范围测量了该粒子分散在 9 种电解质中时的介电谱, 详细地分析了高、低频弛豫的起因以及同离子和反离子对介电弛豫影响, 并在介电模型基础

表 6 利用式(13)~(15)计算出的 PS-PBA 微球在不同电解质中的电参数

Electrolyte	KCl	NaCl	KAc	NaAc	ZnCl ₂	BaCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄
λ (10^9 S/m)	3.50	2.73	3.83	2.73	1.42	1.68	3.44	2.33	3.00
$ \sigma $ (10^2 C/m ²)	4.59	5.26	5.03	6.45	0.649	0.637	1.57	0.944	1.37
$ \zeta $ (mV)	198	205	203	216	136	135	181	155	182

上完成了理论解析. 获得了以下结果: (1) 发现了与 PS 微球粒子体系不同的介电弛豫现象, 即低频弛豫对反离子种类的敏感性高于 PS 微球体系; (2) 获得了离子扩散系数对介电参数的影响的确定信息, 即低频弛豫特征时间主要由同离子扩散系数决定, 而高频弛豫特征时间主要由反离子扩散系数决定. 这些结果证实了理论的预测; (3) 获得了不同介质环境下 PS-PBA 符合粒子内部的详细信息, 并详细分析了粒子内部参数受 PS-PBA 自身结构以及电解质种类影响的原因; (4) 计算了在不同电解质中近纳米级粒子疏

松结构的粒子表面以及双电层的主要电参数, 并分析了电解质种类差异对这些电参数的影响.

特别指出的是, 本研究在实验上采用的只是一种介电谱测量的方法, 通过对数据进行电极极化的校正、介电参数的拟合以及模型化解析, 便可以原位(无需分离样品等操作)获得反映体系内部的电参数等信息, 特别是往往需要多种不同实验才能获得的粒子表面和界面的动电参数. 本文结果为利用介电谱方法获取其他分散系的其他过程的原位信息提供了有益的线索和思路.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20673014 & 20976015)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Jeffrey J, Karl IJ, Rina T, Mohammed AS, Iwona J. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Mat Sci Eng A*, 2005, 393: 1—11
- 2 Rainer H. MuÈller, Karsten MaÈder, Sven G. Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery—a review of the state of the art. *Eur J Pharm Biopharm*, 2000, 50: 161—177
- 3 Pellegrino T, Kudera S, Liedt t, Mùz Javier A, Manna L, Parak WJ. On the development of colloidal nanoparticles towards multifunctional structures and their possible use for biological applications. *Small*, 2005, 1: 48—63
- 4 Sengwa RJ, Choudhary S, Sankhla S. Low frequency dielectric relaxation processes and ionic conductivity of montmorillonite clay nanoparticles colloidal suspension in poly(vinyl pyrrolidone)-ethylene glycol blends. *Polym Lett*, 2008, 2: 800—809
- 5 Kortaberria G, Arruti P, Jimeno A, Mondragon I, Sangermano M. Local dynamics in epoxy coatings containing iron oxide nanoparticles by dielectric relaxation spectroscopy. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 3224—3229
- 6 Romero-Cano MS, Martìn-Rodrìguez A, Chauveteau de las Nieves GFJ. Colloidal stabilization of polystyrene particles by adsorption of nonionic surfactant: II. Electrosteric stability studies. *J Colloid Interf Sci*, 1998, 198: 273—281
- 7 El-Gholabzouri O, Cabrerizo-Vilchez MA, Hidalgo-Alvarez R. Zeta-potential of polystyrene latex determined using different electrokinetic techniques in binary liquid mixtures. *Colloids Surf, A*, 2006, 291: 30—37
- 8 Menshikova A Yu, Evseeva TG, Skurkis Yu O, Tennikova TB, Ivanchev SS. Monodisperse carboxylated polystyrene particles: synthesis, electrokinetic and adsorptive properties. *Polymer*, 2005, 46: 1417—1425
- 9 Schwan HP, Schwarz G, Maczuk J, Pauly H. On the low frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution. *J Phys Chem*, 1962, 66: 2626—2635
- 10 Tirado M, Grosse C. Dependence of the broad frequency dielectric spectra of colloidal polystyrene particle suspensions on the difference between the counterion and co-ion diffusion coefficients. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 298: 973—981
- 11 Sasaki S, Ishikawa A, Hanai T. Dielectric properties of spherical macroion suspensions. I. Study on monodisperse polystyrene latex. *Biophys Chem*, 1981, 14: 45—53
- 12 Rosen LA, Saville DA. Dielectric spectroscopy of colloid dispersions: comparisons between experiment and theory. *Langmuir*, 1991, 7: 36—42
- 13 He KJ, Zhao KS. Dielectric analysis of a nanoscale particle in an aqueous solution of low electrolyte concentration. *Langmuir*, 2005, 21: 11878—11887
- 14 Zhao KS, He KJ. Dielectric relaxations of the suspensions of nanoscale particles surrounded by a thick electric double layer. *Phys Rev B*, 2006, 74: 205319—205328Z
- 15 Chen Z, Zhao KS, Guo L, Feng CH. Dielectric relaxation behavior of colloidal suspensions of palladium nanoparticle chains dispersed in PVP/EG solution. *J Chem Phys*, 2007, 126: 164505
- 16 Grosse C, Tirado M, Pieper W, Pottel R. Broad frequency range study of the dielectric properties of suspensions of colloidal polystyrene

- particles in aqueous electrolyte solutions. *J Colloid Interf Sci*, 1998, 205: 26—41
- 17 Roldán-Toro R, Solier JD. Wide-frequency-range dielectric response of polystyrene latex dispersions. *J Colloid Interf Sci*, 2004, 74: 76—88
- 18 赵孔双, 田巧, 李子杰, 雷建平, 裘乐乐. 球壳粒子悬浮系模型化研究—内部相参数对介电谱影响的数值模拟. 高等学校化学学报, 2003, 24: 850—853
- 19 Arroyo FG, Carrique F, Bellini T, Delgado AV. Dielectric dispersion of colloidal suspensions in the presence of stern layer conductance: particle size effects. *J Colloid Interf Sci*, 1999, 210: 194—199
- 20 Grosse C, Foster KR. Permittivity of a suspension of charged spherical particles in electrolyte solution. *J Phys Chem*, 1987, 91: 3073—3076
- 21 李娇阳, 赵孔双. 非导电微球悬浊系的介电谱—弛豫机制的考察和界面信息的解析. 高等学校化学学报, 2006, 27: 2362—2365
- 22 Asami K. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1617—1659
- 23 Hanai T, Koizumi N, Gotoh R. Dielectric properties of emulsions. I. Dielectric constants of O/W emulsions. *Kolloid-Z*, 1959, 167: 41—43; Hanai T, Koizumi N, Sugano T, Gotoh R. Dielectric properties of emulsions. II. Electrical conductivities of O/W emulsions. *Kolloid-Z*, 1960, 171: 20—23
- 24 Schwan HP. *Physical Techniques in Biological Research*. New York and London: Academic Press, 1963
- 25 Asami K. Dielectric relaxation in a water-oil-triton X-100 microemulsion near phase inversion. *Langmuir*, 2005, 21: 9032—9037
- 26 赵孔双, 介电谱方法及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2008. 109—113
- 27 Schwarz G. A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution. *J Phys Chem*, 1962, 66: 2636—2642
- 28 Dukhin SS, Shilov VN. *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*. New York: Wiley, 1974
- 29 Zhao KS, Asami K, Lei JP. Dielectric analysis of chitosan microsphere suspensions: study on its ion adsorption. *Colloid Polym Sci*, 2002, 280: 1038—1044
- 30 O'Konski CT. Electrical properties of macromolecules, V. Theory of ionic polarization of polyelectrolytes. *J Phys Chem*, 1960, 64: 605—619
- 31 Takashima S. *Electrical Properties of Biopolymers and Membranes*. Bristol and Philadelphia: Adam Hilger, 1989. 173—183
- 32 Grosse C, Pedrosa S, Shilov VN. Corrected results for the influence of size, ζ potential, and state of motion of dispersed particles on the conductivity of a colloidal suspension. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 265: 197—201
- 33 Caruso F, Schüler C. Multilayers on colloid particles: Assembly, stability, and enzymatic activity. *Langmuir*, 2000, 16: 9595—9603

Analysis of dielectric relaxation spectroscopy for the PS-PBA particle suspension—Influence of co- and counter-ion on relaxation behavior and computations of interfacial electrokinetic parameters

ZHAO KongShuang, NIE MengYun, WANG HuaRui & LI JiaoYang

College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract: Near-nanoscale polystyrene-poly(butyl acrylate) (PS-PBA) particles were prepared, and the dielectric measurements were carried out for the systems composed of the particles and nine kinds of electrolyte solutions over the 40 Hz–110 MHz range. The special dielectric relaxation phenomenon which are different from PS particle system were observed: The low-frequency relaxation is exceptionally sensitive to ion species and the high-frequency relaxation is independent of electrolyte species. The dielectric parameters were obtained with Cole-Cole equation by fitting experimental data and the phase parameters were calculated by Hanai methods. The Shilov-Dukhin model and the M-W-O model were used to explain the mechanism of the low-frequency and the high-frequency relaxation, respectively. Combining with the configuration of PS-PBA particle reasonable explication about dielectric and phase parameters was given. The influence of ion diffusions indicates that low and high-frequency relaxations were determined by co-ion diffusion coefficient and diffusion coefficient of counterions, respectively. In light of the Gross board frequency dielectric theory, the electrokinetic parameters of particle surface and double layer were calculated and the influence of electrolyte difference toward electro kinetic parameters was analyzed.

Keywords: PS-PBA microsphere, dielectric relaxation spectroscopy, ion diffusion coefficients, electrical double layer, electrokinetic parameter