

专 论

超临界流体选择溶胀法制备聚合物纳米多孔材料

龚剑亮, 李 磊*

(厦门大学材料学院, 厦门 361005; 福建省先进材料重点实验室, 厦门 361005)

摘要:对以嵌段聚合物为模板制备聚合物纳米多孔材料的研究进行了评述, 重点介绍了超临界流体选择溶胀法制备聚合物纳米多孔材料新技术。与传统方法相比, 利用超临界二氧化碳(scCO_2)对含亲 CO_2 组分嵌段聚合物的选择溶胀性, 在聚合物材料中引入了纳米闭孔结构的的技术具有非破坏性优点。除此之外, 该方法能够获得非平衡态下的多种聚合物纳米结构, 改变了以往只能在平衡态下通过化学刻蚀或热降解等方法获取纳米多孔结构的方式, 拓展了超临界流体在材料制备中的应用。

关键词:超临界流体; 嵌段聚合物; 微相分离; 多孔材料

纳米多孔材料在分离、催化、介电材料等方面具有广泛的应用^[1~3]。嵌段聚合物能够自组装成多种纳米尺度的有序结构^[4,5]。因为其制备简单、容易去除等特点而常被用作制备纳米结构材料的模板。其用于制备纳米多孔结构方面的研究始于1988年, Nakahama等^[6]利用聚苯乙烯(PS)段硅烷功能化的聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯-*b*-聚苯乙烯(PPS-*b*-PI-*b*-PPS)三嵌段聚合物作为前驱体通过臭氧选择性去除PI相制备了有序的纳米多孔材料。其后 Hashimoto、Hedrick、Liu、Russell、Thomas等用类似的方法在聚合物材料中得到了各种有序和无序的纳米多孔结构^[7~11]。通常利用嵌段聚合物作为模板制备聚合物纳米多孔材料的方法一般可分为如下三步, 我们以研究最为普遍的聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PMMA)嵌段聚合物为例加以说明。首先, 将配成合适浓度的PS-*b*-PMMA溶液旋涂于硅片或其它基底上制成具有一定厚度的聚合物膜, 退火后得到以PMMA为柱状非连续相, PS为连续相的平衡态结构; 然后暴露于强紫外线(UV)下, 选择性降解PMMA相; 最后用乙酸清洗残留物即可得到规整纳米孔结构的聚合物材料^[12]。Hozumi等^[13]对这一方法进行了改进, 采用真空紫外线照射聚合物膜, 通过控制真空度以保证存留一定量空气促进PMMA相降解, 使降解和降解产物的移除同时进行。此方法缩减了乙酸清洗这一步骤。除了臭氧氧化和UV降解等方式之外, 嵌段聚合物作为模板也可以通过其它方式获取多孔结构, 如生物降解、热降解等。Zalusky等^[14]用0.5 mol/L NaOH的水和甲醇混合溶液浸泡聚苯乙烯-*b*-聚丙交酯(PS-*b*-PLA)两嵌段聚合物的方式化学降解PLA段获得聚合物多孔结构。Chung等^[15]用聚丙二醇-*b*-聚酰亚胺-*b*-聚丙二醇(PPG-*b*-PI-*b*-PPG)旋涂成膜后, 在真空环境中加热至240℃去除PPG相得到多孔聚合物。

如上所述, 嵌段聚合物作为模板获取纳米多孔结构的主要方式是臭氧氧化、UV降解、生物降解、热降解等。这些方法制备纳米多孔结构的本质都是对嵌段聚合物中的非连续相进行选择性的降解、去除。这样材料在降解过程中产生的副产物不易去除, 残留的副产物会对材料的后续使用造成二次污染。因此, 无论是对于学术研究还是实际应用, 探索非破坏性方法制备聚合物纳米多孔材料都有重要的价值和意义。

超临界流体是指温度及压力均处于临界点以上的液体, 拥有接近于气体的粘度和扩散系数以及接近

基金项目:国家自然科学基金 50703032, 51035002, 20974089; 福建省杰出青年基金 2009J06029; 教育部新世纪人才基金 NCET-08-0475;

作者简介:李磊(1972—), 男, 厦门大学特聘教授, 主要研究领域: 活性可控自由基反应、新型多孔材料的方法学研究、功能高分子和计算机模拟;

* 通讯联系人: Tel: (0592)2186296, E-mail: lilei@xmu.edu.cn.

于液体的密度和溶剂化能力。其中超临界二氧化碳(scCO₂)具有环境友好、不易燃易爆、成本经济、便于回收等优点,在聚合物多孔材料的加工和制备方面具有广泛应用^[16,17]。scCO₂ 制备聚合物微孔结构传统方法是在聚合物的玻璃化转变温度(T_g)以上将其用 CO₂ 饱和,然后快速卸压。在卸压过程中 CO₂ 的溶解性在聚合物中突然减小,过饱和的 CO₂ 在聚合物中成核、发泡,从而形成多孔结构。处于超临界状态的 CO₂ 在聚合物溶胀过程中虽然可以避免气液二相平衡过程,消除因表面张力造成的多孔材料骨架坍塌。但卸压时环境温度仍处于聚合物的 T_g 以上并且 scCO₂ 恢复至气态过程中产生的表面张力会对多孔结构造成不利的影响,因此卸压过程中有可能使处于塑化状态的基体坍塌。故采用传统 scCO₂ 工艺对聚合物进行发泡获取聚合物纳米多孔结构的方法有局限性,其得到的多孔结构主要为微米孔,且分布不均匀。另外从热力学角度上看,CO₂ 的成核过程是由热力学平衡决定的,所以这种传统发泡方法很难进一步缩小孔的尺寸,用来制备纳米级多孔材料。

本文作者在日本期间与其合作者通过改进传统 scCO₂ 处理聚合物工艺,在聚苯乙烯-*b*-聚 2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯(PS-*b*-PFMA)膜中的 PFMA 球状相中成功地引入了直径为 10~30 nm 的有序纳米闭孔结构。相关工作已经在 *Advanced Materials*, *Angew Chem Int. Ed*, *Macromolecules* 等国际一流期刊上发表,并引起同行广泛关注^[18~24]。与传统的超临界流体发泡聚合物方法相比,用超临界流体选择溶胀法获得的孔尺寸小于 50 nm,而且可以应用于厚度小于 50 nm 的聚合物超薄膜。Hillmyer 在其 2005 和 2008 年关于纳米多孔聚合物材料的综述中用近千字的篇幅加以评价,并以“a unique methodology”和“remarkable achievement”来褒奖此项研究^[4,25]。本文将根据文献以及本课题组的一些相关研究对 scCO₂ 在制备聚合物纳米材料中的一些应用进行阐述,并重点介绍 scCO₂ 选择溶胀法制备聚合物纳米多孔材料技术。

1 含氟嵌段聚合物在 scCO₂ 制备聚合物纳米多孔材料中的应用

嵌段聚合物一般是由两种或两种以上性质、结构不同的聚合物以共价键的形式连接在一起的线型共聚物,其最大的特征是链段之间的不兼容性。不同化学性质的链段之间会产生强排斥力,趋向于彼此分离,但由于共价化学键的限制,嵌段聚合物只能进行微相分离而不可能产生宏观相分离。基于微相分离、体系总自由能最小化等因素,嵌段聚合物能够在一定条件下,如溶解、熔融等,自发形成球状、柱状、螺旋状等平衡相结构,表现为自组装特性。而远离平衡态的非平衡相结构在构建纳米级聚合物结构方面更是潜能无尽,这在热力学上是可行的,在动力学上也是可以操控的,如利用良溶剂的择优亲和性构建反转相^[26]。选择合适的溶剂和嵌段聚合物配成溶液旋涂成膜时,溶剂的快速挥发可以使微相分离过程固定为非平衡相结构状态。

scCO₂ 能够溶解氟化聚合物,而对其它大部分聚合物只能溶胀。因此,含氟嵌段聚合物是超临界流体选择溶胀法制备聚合物纳米多孔材料的理想选择。以 scCO₂ 选择溶胀法制备 PS-*b*-PFMA 单层孔为例,聚合物纳米多孔材料典型的制备过程如图 1 所示。经甲苯(Tol)/1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(HIP)混合溶剂(w/w, 80/20)作为溶剂浇铸的聚合物膜,其含氟链段 PFMA 以球状纳米微区的形式分散在连续相 PS 中。恒定温度为 60℃,将聚合物膜放置在 scCO₂ 中处理一定时间。在这个处理过程中,含氟链段 PFMA 在 scCO₂ 中有非常好的溶解性,但由于 PFMA 链段与 PS 通过化学键相连接,所以 PFMA 并不能完全溶解于 CO₂ 中,此时的 PFMA 区域处于高度溶胀状态。同时,PS 连续相被 scCO₂ 有效塑化,其 T_g 可以降低至 30℃左右。随后,在保持压力的同时,将温度淬火至 0℃,此时 PS 相又回复到了玻璃态,而此时 PFMA 纳米微区仍然保留有大量的 CO₂。将压力去除后,在 PFMA 纳米球形微区的位置就形成了纳米孔。采用反应离子刻蚀法(RIE)将聚合物的表面刻蚀后,可以用扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等手段对这种镶嵌在聚合物内部的纳米闭孔结构进行表征。scCO₂ 处理嵌段聚合物之后得到的聚合物纳米闭孔数明显少于未处理膜中 PFMA 纳米微区数。因此在聚合物孔的形成过程中还伴随着孔结构的重建,PFMA 相并不是单纯的以模板的形式存在。scCO₂ 对 PFMA 纳米微区的选择性溶胀以及淬火到 0℃冻结连续相,固定聚合物中的形态是制备纳米孔两个不可或缺的条件。scCO₂ 在引入多孔结

构的过程中同时起到了发泡剂和塑化剂的作用。

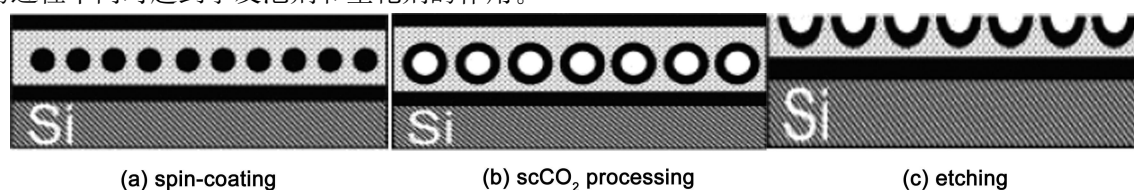


图1 scCO_2 制备 PS-*b*-PFMA 纳米多孔材料示意图^[18]

Figure 1 Schematic pictures of nanocellular structures in fluorinated copolymer thin films by the scCO_2 process. (a) The PS-*b*-PFMA films are spin-coated on silicon wafers. The black and shadowed domains are the PFMA and PS domains, respectively. (b) The PS-*b*-PFMA films are treated by the scCO_2 process. An embedded cellular structure is formed by the process. The empty cells are indicated by white regions in the picture. (c) Reactive ion etching is used to expose the embedded cellular structure at the surface for subsequent AFM observation^[18]

2 含氟嵌段聚合物纳米多孔结构的调控

PS-*b*-PFMA 经 Tol/HIP 混合溶剂浇铸成不同厚度的聚合物膜,通过 scCO_2 选择溶胀处理后可以得到单层或多层分布的聚合物纳米闭孔结构,如图 2 所示。样品厚度在 70nm 以上时,可以得到具有多层闭孔结构的聚合物材料。而将聚合物膜厚度控制在 40~70nm 时,经 scCO_2 处理后的膜表面平整,从断面上可以发现单层闭孔结构镶嵌。厚度小于 40nm 时的聚合物膜虽然也可以得到单层闭孔结构,但此时孔径与膜厚比较接近,闭孔结构容易外露而引发膜表面凹陷,因此 AFM 表征结果显示聚合物膜表面并不像大于 40nm 厚度的样品那样光滑平整。

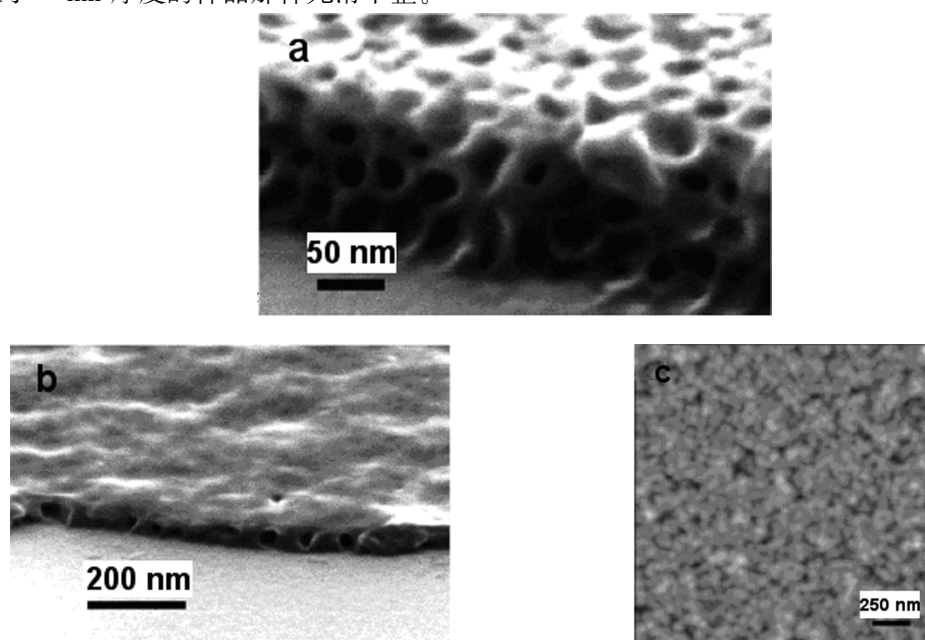


图2 不同厚度的聚合物膜经 scCO_2 处理后得到的 SEM 图(a、b)和 AFM 图(c)^[18,21]

Figure 2 SEM (a, b) and topographic AFM (c) images of PS-*b*-PFMA thin films. (a) Cross-sectional views of PS-*b*-PFMA₁₄₀ processed at 20 MPa. (b) Cross-sectional views of PS-*b*-PFMA₄₇ thin films at 20 MPa. (c) A topographic image of the rough surface of PS-*b*-PFMA₃₅ with full-scale height of 30 nm after the scCO_2 process. Three specimens with different thickness were prepared and named as PS-*b*-PFMA₁₄₀, PS-*b*-PFMA₄₇, and PS-*b*-PFMA₃₅ with thickness of 140, 47, and 35.7 nm^[18,21]

采用 Tol/HIP 作为旋涂溶剂时,通过控制溶液浓度和旋涂速率可以获得不同厚度的聚合物膜,从而

得到单层或多层孔结构。而聚合物纳米孔的尺寸以及尺寸分布则可以通过调节 CO_2 饱和蒸汽压力、淬火温度、卸压速率等条件进行控制。 CO_2 饱和蒸汽压的提高会使 PFMA 相的溶胀度增大, PS 基体的 T_g 降低, 孔之间相互聚集得到更大的孔。如图 3 所示, 在 8、10、15、20 MPa CO_2 饱和蒸汽压下, 单位面积的闭孔数量随着 CO_2 饱和蒸汽压的增大而减小, 而孔径则随着 CO_2 饱和蒸汽压的增大而增大。但是孔径与饱和蒸汽压并不是单纯的线性增长关系。由于静压效应的存在^[21] (该效应有使聚合物的 T_g 增加的作用, 随着压力的增大静压效应越明显), 当 CO_2 饱和蒸汽压增至 30 MPa 时, 单位面积的孔数不降反增, 且孔径有所下降。

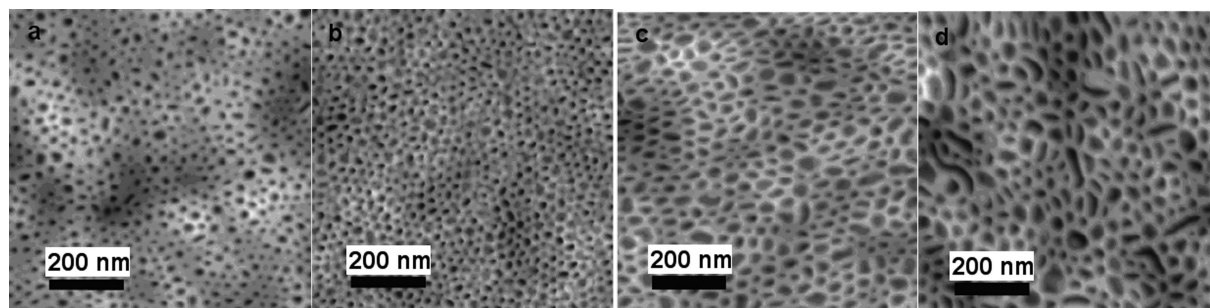


图 3 不同饱和蒸汽压下经 scCO_2 处理后得到的聚合物纳米孔结构的 AFM 图^[21]

Figure 3 Topographic AFM images of nanocellular structures in PS-*b*-PFMA⁴⁷ thin films after the scCO_2 process at saturation pressure of 8 MPa with full-scale height of 18 nm (a), 10 MPa with full-scale height of 22 nm (b), 15 MPa with full-scale height of 25 nm (c), and 20 MPa with full-scale height of 27 nm (d)^[21]

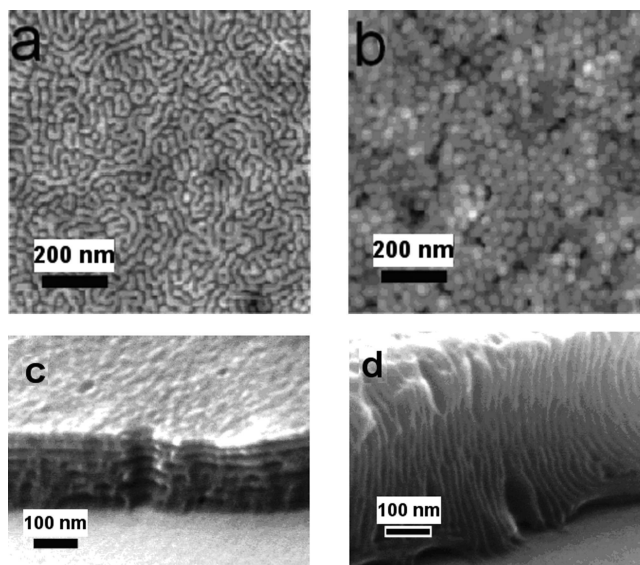


图 4 不同溶剂旋涂而成的聚合物膜经 scCO_2 处理后得到的纳米结构^[24]

Figure 4 The initial morphology cast from (a) TFT and (b) HFB. Cross-sectional views of nanosheet thin films cast from (c) TFT and (d) HFB after the scCO_2 process at a saturation pressure of 8 MPa, followed by scratching at liquid nitrogen temperature^[24]

卸压速率的改变会直接影响到聚合物纳米多孔结构的孔径大小与分布, 速率越快, 孔径越容易变大, 分布越不均匀, 并且卸压速率的影响大小与聚合物 T_g 和淬火温度的高低有关。在 scCO_2 处理过程中, 聚合物多孔结构会伴有重构过程发生, 淬火温度与 T_g 差值越大, 淬火温度越低, 孔结构越容易固定, 重构过程变得越缓慢, 此时容易获得大小均匀的聚合物纳米孔。经 scCO_2 溶胀的 PS-*b*-PFMA 的 T_g 可以降低至 30°C 。研究表明, 淬火温度在 -40°C 时, 聚合物多孔结构分布明显比 0°C 淬火时的均匀。当淬火温度高于 T_g 时, 此时进行快速卸压可以获得传统方法制备的聚合物微米孔。

此外,不同的旋涂溶剂在聚合物成膜过程中得到的初始相结构不一样,而这些初始形态对后面的加工有至关重要的影响。以 Tol/HIP 混合溶剂旋涂而成的聚合物膜得到的是 PS 为基体,PFMA 纳米球形微区为非连续相的微观形貌,经 scCO_2 处理后可以得到聚合物闭孔结构。而 PS-*b*-PFMA 经溶剂三氟甲苯(TFT)、六氟苯(HBF)旋涂成膜后,其初始相形态如图 4a、b 所示,通过 scCO_2 处理后得到相应的平行于基板的层状结构(见图 4c)和垂直于基板的层状结构(见图 4d)。通过选择不同的选择性溶剂,经 scCO_2 处理后,可以方便地得到相平衡状态下所不能得到的各种复杂的聚合物非平衡态纳米结构。

3 其它嵌段聚合物在 scCO_2 制备聚合物纳米多孔材料中的应用

除含氟嵌段聚合物外, scCO_2 选择溶胀法制备聚合物纳米多孔材料同样适用于其它含亲 CO_2 组分的嵌段聚合物。硅氧烷聚合物是另外一种在 scCO_2 中有较高溶解性的聚合物。聚苯乙烯-*b*-聚二甲基硅氧烷(PS-*b*-PDMS)经 Tol 旋涂成膜后,采用相同的 scCO_2 处理工艺同样可以在聚合物膜引入纳米多孔结构^[22,27],随后利用臭氧刻蚀处理将含聚合物中的 PDMS 组分转化为氧化硅,可以得到直径小于 40nm 的单分散氧化硅空心球,如图 5 所示。

4 总结

与传统发泡法制备聚合物微孔材料不同, scCO_2 对含氟、硅氧烷嵌段聚合物的选择溶胀性能在含有亲 CO_2 组分嵌段聚合物基体中构建纳米多孔结构。在此基础上,我们正进一步将聚合物选择范围拓宽至非亲 CO_2 组分嵌段聚合物,并着重对该技术所制备的纳米多孔材料进行功能化探索。超临界流体制备纳米多孔结构方法有利于嵌段聚合物应用于纳米多孔材料技术的多样性发展,拓宽了超临界流体的在制备纳米结构材料方面的应用范围。此方法制备的聚合物纳米多孔材料在纳米反应器、纳米印记、药物载体等方面具有潜在的应用。

参考文献:

- [1] Mäki-Ontto R, de Moel K, de Ororico W, Ruokolainen J, Stamm M, Brinke G, Ikkala O. *Adv Mater*, 2001, 13, 117~121.
- [2] Linssen T, Cassiers K, Cool P, Vansant E F. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 103, 121~147.
- [3] Urbas A M, Maldovan M, DeRege P, Thomas E L. *Adv Mater*, 2002, 14, 1850~1853.
- [4] Hillmyer M A. *Adv Polym Sci*, 2005, 190, 137~181.
- [5] Hamley I W. *Nanotechnology*, 2003, 14, R39~R54.
- [6] Lee J, Hirao A, Nakahama S. *Macromolecules*, 1988, 21, 274~276.
- [7] Hashimoto T, Tsutsumi K, Funaki Y. *Langmuir*, 1997, 13, 6869~6872.

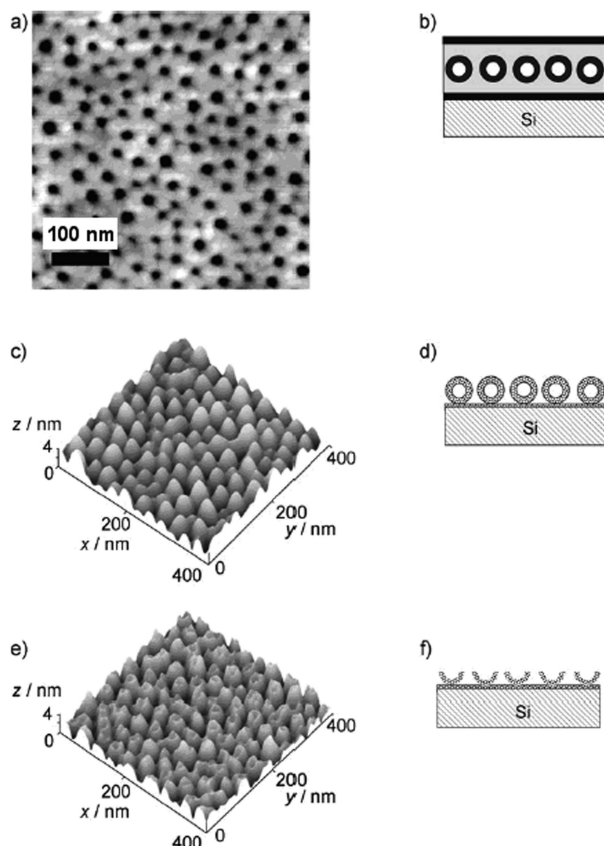


图 5 氧化硅空心球制备示意图^[22]

Figure 5 Topographic AFM images and schematic pictures of silica capsules on the substrate. (a) Topographic image after RIE for 60s, and (b) schematic picture of the nanocellular structures on the block copolymer film. The black and gray domains represent the PDMS and PS domains, respectively; the white part is air. (c) Three-dimensional topographic image after oxidation by UV light/ozone, and (d) schematic picture of the silica nanocapsules obtained. (e) Three-dimensional topographic image after further RIE of 2nm, and (f) schematic picture showing the resulting caldera topography^[22]

- [8] Mecerreyes D, Huang E, Magbitang T, Volksen W, Hawker C J, Lee V Y, Miller R D, Hedrick J L. *High Perform Polym*, 2001, 13, S11~S19.
- [9] Liu G, Ding J, Guo A, Herfort M, Bazett-Jones D. *Macromolecules*, 1997, 30, 1851~1853.
- [10] Thurn-Albrecht T, Schotter J, K  stle G, Emley N, Shibauchi T, Krusin-Elbaum L, Guarini K, Black C T, Tuominen M T, Russell T P. *Science*, 2000, 290, 2126~2129.
- [11] Avgeropoulos A, Chan V Z H, Lee V Y, Lee V Y, Ngo D, Miller R D, Hadjichristidis N, Thomas E L. *Chem Mater*, 1998, 10, 2109~2115.
- [12] Melde B J, Burkett S L, Xu T, Goldbach J T, Russell T P, Hawker C J. *Chem Mater*, 2005, 17, 4743~4749.
- [13] Hozumi A, Asakura S, Fuwa A, Shirahata N. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 285, 875~878.
- [14] Zalusky A S, Olayo-Valles R, Wolf J H, Hillmyer M A. *J Am Chem Soc*, 2002, 124, 12761~12773.
- [15] Chung C M, Lee J H, Cho S Y, Kim J G, Moon S Y. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101, 532~538.
- [16] Reverchon E, Volpe M C, Caputo G. *Curr Opin Solid State Mat Sci*, 2003, 7, 391~397.
- [17] Cha S W, Suh N P, Baldwin D F, Park C B. *US*, 5158986, 1992.
- [18] Li L, Yokoyama H, Nemoto T, Sugiyama K. *Adv Mater*, 2004, 16, 1226~1229.
- [19] Yokoyama H, Li L, Nemoto T, Sugiyama K. *Adv Mater*, 2004, 16, 1542~1546.
- [20] Li L, Yokoyama H. *Adv Mater*, 2005, 17, 1432~1436.
- [21] Li L, Nemoto T, Sugiyama K, Yokoyama H. *Macromolecules*, 2006, 39, 4746~4755.
- [22] Li L, Yokoyama H. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45, 6338~6341.
- [23] Yokoyama H, Dutriez C, Li L, Nemoto T, Sugiyama K, Sasaki S, Masunaga H, Takata M, Okuda H. *J Chem Phys*, 2007, 127, 014904-1~014904-9.
- [24] Yokoyama H, Li L, Dutriez C, Iwakura Y, Sugiyama K, Masunaga H, Sasaki S, Okuda H. *Macromolecules*, 2008, 41, 8626~8631.
- [25] Olson D A, Chen L, Hillmyer M A. *Chem Mater*, 2008, 20, 869~890.
- [26] 宫玉梅, 何天白. *高分子通报*, 2009, 5, 1~12.
- [27] 张治红, 洪燕珍, 陈财康, 李磊. *高分子材料与工程*, 2009, 25, 157~159.

Fabrication of Nanocellular Polymeric Materials via Supercritical CO₂ Foaming

GONG Jian-liang, LI Lei

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

Pujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Block copolymer (bcp) templates have been intensively studied to fabricate a variety of nanostructures. Creating nanocellular and porous polymeric materials using bcp templates is a branch of objectives of the bcp template techniques. Conventional methodologies to fabricate porous polymeric materials are based on decomposition of particular bcp domains using ozone, biodegradation, and ultraviolet light. In this review, we report a novel, environmentally benign method using CO₂ to fabricate nanocellular polymeric materials using a fluorinated bcp as the template.

Key words: Supercritical fluids; Block copolymers; Microphase separation; Nanoporous materials