

超临界流体选择溶胀法制备含 PDMS 嵌段的 聚合物纳米多孔薄膜

张治红¹, 洪燕珍², 陈财康³, 李 磊³

(1. 郑州轻工业学院河南省表面界面重点实验室, 河南 郑州 450002; 2. 厦门大学化学化工学院;
3. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要:在含亲二氧化碳链段聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的嵌段聚合物中, 用超临界二氧化碳选择溶胀的方法得到了闭合的纳米孔。采用反应离子刻蚀, 可以将聚合物膜内部的多孔结构暴露出来, 然后用原子力显微镜和扫描电镜表征。结果表明, 纳米孔的形成不是简单的 PDMS 纳米微区溶胀, 而是由相邻纳米微区在超临界流体处理过程中合并以后形成的。纳米孔的密度和孔径分别为 $7.0 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 和 20 nm。

关键词:嵌段聚合物; 超临界流体; 多孔性

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2009)09-0157-03

超临界 CO_2 (scCO_2) 是一种对环境友好并且可以循环利用的物质, 具有高扩散性、低的界面张力和优良的表面润湿性, 已被广泛应用于材料合成、加工和结构控制^[1]。在笔者近期的研究中进一步发现, 利用超临界 CO_2 工艺能够在 PS-PFMA 体系中的亲 CO_2 的含氟嵌段 PFMA 纳米微区中制备孔径为 10 nm ~ 30 nm 的有序封闭纳米孔^[2,3]。因为 PFMA 链段相对于 PS 链段对 CO_2 有更高的亲和力, 所以在被超临界 CO_2 退火时 PFMA 链段可以稳定 CO_2 液滴。在淬火到 0 时, 连续相 PS 回复到玻璃态, 大量的二氧化碳仍然在 PFMA 纳米微区中。减压后, 即可获得以 PS 为连续相, PFMA 为壁的纳米多孔结构。聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是另一类可以溶解于超临界 CO_2 的聚合物。本文利用 scCO_2 的选择性溶胀, 在含 PDMS 链段的嵌段聚合物中制备了纳米多孔。

1 实验部分

1.1 原料

聚(苯乙烯-*b*-二甲基硅氧烷) (PSPDMS) 嵌段共聚物: 从 Polymer Source Inc 公司购买, PS 与 PDMS 的分子量分别是 57600 g/mol 和 6500 g/mol。

1.2 样品制备与测试

在甲苯溶液中, 将 PSPDMS 共聚物旋涂到硅片上, 通过改变溶液浓度和旋涂速率来控制膜厚。 CO_2 高压釜连接在装有冷却头的液相色谱泵 (JASCO PU-2080 plus) 和背压控制器 (JASCO SCF-Bpg) 上。首先将 PSPDMS 膜在 60 °, 20 MPa 的 CO_2 高压釜中放置 2 h, 在恒定压力的状况下将高压釜在冰水浴中冷却到 0 °, 然后以 0.5 MPa/min 的速率卸压至常压。

膜厚和折射率用日本分光 (JASCO) M-220 型椭圆偏仪测量, 入射角为 60 °, 测量波长为 400 nm ~ 800 nm。聚合物膜的刻蚀在反应离子刻蚀机和 CF_4 气氛中完成, 刻蚀过程中, CF_4 气体流速为 2 mL/min, 压力为 10 Pa, 能量密度 $10 \text{ W}/\text{cm}^2$, 在此条件下, PSPDMS 聚合物薄膜的刻蚀速率约为 0.4 nm/s。聚合物膜表面的形态由原子力显微镜 (AFM) 和扫描电镜 (SEM) 给出, AFM 型号为 Seiko Instruments SPA300HV, tapping 模式, 使用 DF-20 探针, 探针的弹性常数为 22 N/m, SEM 型号为飞利浦公司的场发射电镜 Philips XL20。测量时表面没有进行任何处理。

2 结果与讨论

2.1 纳米孔的形成机理

PDMS 在嵌段聚合物中的体积分数为 10 %, 在制

收稿日期: 2008-07-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50703032, 20704039); 河南省新世纪杰出人才支持计划项目支持 (2006HNC019); 福建省自然科学基金资助项目 (2009J06029, 2009J1009)

通讯联系人: 李 磊, 主要从事纳米多孔材料研究, E-mail: lilei@xmu.edu.cn

备好的聚合物薄膜中,PDMS链段在PS连续相中形成球形纳米微区,密度为 $8.9 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ^[2~4]。聚合物薄膜的厚度是43 nm。随后的scCO₂处理过程与笔者以前报道中所提到的相同。首先将聚合物膜在60 °C, 20 MPa压力下退火2 h。scCO₂可以有效地塑化PS,在此实验条件下,PS的玻璃化温度降低到30 °C左右。由于PDMS在CO₂中有比较好的溶解性,所以scCO₂在有效塑化PS相的同时选择性地溶胀了PDMS相。在等压降温到0 °C时,PS连续相又回复到玻璃态,膜的形态被固定下来。同时大量的二氧化碳仍然在PDMS纳米微区中。卸压后,就得到了纳米多孔聚合物膜。经过scCO₂处理后的聚合物膜厚度增加了4.2 nm,空隙率是8.9%。scCO₂处理前后聚合物膜折光指数分别是1.56和1.50。假设所形成孔的尺寸小于可见光波长,根据Lorentz-Lorenz公式计算出的空隙率是9%^[5]。与由膜厚变化得到的空隙率完全吻合。这就说明纳米多孔结构被引入到了聚合物膜中。

2.2 纳米孔显微镜表征

原子力显微镜(AFM)和扫描电镜(SEM)在多孔膜的表面都没有发现任何特殊的结构。这就说明纳米孔是镶嵌在聚合物膜的内部。反应离子刻蚀(RIE)可以将聚合物膜层层剥离^[6]。在本实验条件下,聚合物膜被刻蚀速率大约为0.4 nm/s。将聚合物膜刻蚀24 s后的扫描电镜照片如图1所示。

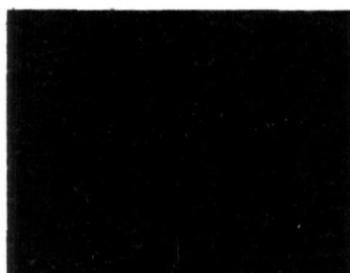


Fig. 1 SEM image of PSPDMS thin films processed with scCO₂ at 20 MPa and subsequently etched with an RIE for 24 s

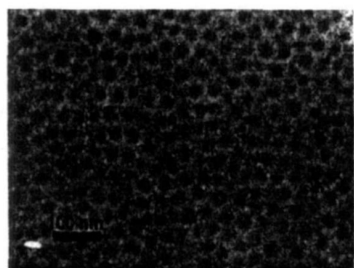


Fig. 2 SEM image of PSPDMS thin films processed with scCO₂ at 20 MPa and subsequently etched with an RIE for 45 s

与未经刻蚀的膜表面相比,可以看到一些稀疏的纳米孔,由此可以推测出聚合物膜密实表层的厚度约

为9 nm。进一步刻蚀60 s后,约有一半厚度的聚合物被除去,紧密堆积的纳米孔出现了(如图2所示)。

由于C、O和Si原子的电子密度差不足以满足二次电子成像,所以电镜照片中的孔结构是由于所形成的纳米孔造成。Fig. 3是同一片样品的AFM高度图照片,进一步证实了聚合物中纳米孔结构。由SEM和AFM计算得到的纳米孔的密度和孔径均为 $7.0 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 和20 nm。这说明纳米孔的形成并不是简单的PDMS纳米微区溶胀后形成的,而是在超临界CO₂处理过程中,相邻PDMS纳米微区聚集,有效体积分数提高以后形成的。但是笔者并没有发现由球状相向柱状相的转变。

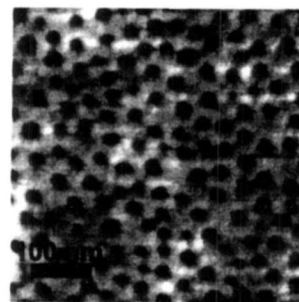


Fig. 3 AFM image of PSPDMS thin films processed with scCO₂ at 20 MPa and subsequently etched with an RIE for 45 s

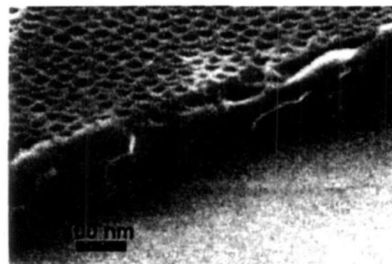


Fig. 4 Cross-sectional views of PSPDMS film with a thickness of 200 nm processed at 20 MPa

43 nm厚度的聚合物膜只能容纳单层PDMS纳米微区。随着膜厚度的增加,可以在聚合物膜中形成多层纳米孔(如图4所示)。此时,薄膜上下的两个表面层(密层)在整个膜中的比例下降^[3]。这样,就可以得到空隙率更高的多孔膜。比如,当聚合物膜的厚度是200 nm时,经过同样的超临界处理后,多孔率可以达到20%。

3 结论

用超临界CO₂处理含PDMS链段的嵌段聚合物是一种有效的制备聚合物纳米材料的方法。所得到的聚合物纳米膜在纳米技术,纳米印记,纳米反应器方面有广泛的应用。

参考文献:

- [1] COOPER A I. Recent developments in materials synthesis and processing using supercritical CO₂ [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13 (14): 1111-1114.
- [2] LIL, YOKOYAMA H, NEMOTO T, *et al.* Facile fabrication of nanocellular block copolymer thin films using supercritical carbon dioxide[J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(14): 1226-1230.
- [3] LIL, YOKOYAMA H, NEMOTO T, *et al.* CO₂ foaming in thin films of block copolymer containing fluorinated blocks [J]. *Macromol.*, 2006, 39(14): 4746-4755.
- [4] LIL, YOKOYAMA H. Nanoscale silica capsules ordered on a substrate: oxidation of nanocellular thin films of poly (styrene-*b*-dimethylsiloxane) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45 (38): 6338-6341.
- [5] BORN M, WOLF E. *In principles of optics*[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999.
- [6] MAGERLE R. Nanotomography[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 (13): 2749-2752.

CO₂ Foaming in Thin Films of Block Copolymer Containing Polydimethylsiloxane (PDMS) Blocks

ZHANG Zhi-hong¹, HONG Yan-zhen², CHEN Cai-kang³, LI Lei³

(1. Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 45002, China; 2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University; 3. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: Isolated nanocells were prepared in a poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane) block copolymer film by scCO₂ foaming. The embedded nanocellular structures can be exposed by reactive ion etching (RIE) and characterized by atomic force microscopy (AFM) and scanning electronic microscopy (SEM). Such cells may be formed by coalescence of the neighboring PDMS nano-domains during the process. The resultant nanocells have a density of $7.0 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ and an average diameter of 20 nm. The fabrication of more complex structures using the same method but with different block fractions is currently under investigation.

Key words: block copolymer; supercritical fluid; porosity

(上接第 156 页。continued from p. 156)

Polypropylene Filled with Nonmetals Recycled from Waste PCBs

ZHENG Yan-hong¹, SHEN Zhi-gang¹, CAI Chu-jiang¹, MA Shu-lin¹
XING Yu-shan¹, ZHANG Yue², WU Xiao²

(1. Beijing Key Laboratory for Powder Technology Research and Development, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China; 2. Suzhou Jintong Electronic Rejection Recycling Co., Ltd, Changshu 215500, China)

ABSTRACT: The polypropylene (PP) composites filled with nonmetals recycled from waste printed circuit boards (PCBs) were prepared by melt blending method. The effect of nonmetals on the toughening and strengthening of PP was investigated based on the results of mechanical properties testing, observation of the wettability of nonmetals and impact fracture surface topography of the composites. The results show that the tensile, flexural and low temperature notched impact properties of the nonmetal/PP composites can be improved simultaneously. But the room temperature notched impact properties are decreased. The maximum increment of the tensile strength, tensile modulus, flexural strength, flexural modulus and low temperature notched impact strength is 16.3%, 41.5%, 63.5%, 100% and 45.7%, respectively. The nonmetals can be used as reinforcing and toughening fillers in the PP composites.

Key words: waste PCBs; nonmetal materials; filler; composites; mechanical properties