

聚(苯乙烯-*co*-甲基丙烯酸)胶体晶体 原位反转制备孔阵列研究^{*}

张 婷¹ 度新林^{2**} 袁 俊¹

(清华大学¹材料科学与工程系 ²化学工程系 北京 100084)

摘 要 利用甲苯浸泡法,将聚(苯乙烯-*co*-甲基丙烯酸)(P(S-*co*-MAA))胶体晶体转变成孔阵列,利用扫描电镜和原子力显微镜详细研究了胶体球在向孔转变过程中结构的变化细节,同时利用表面元素分析法检测其反转前后元素含量的变化.结果表明,在选择性溶剂作用下,胶体球经历了溶胀—粘连—破裂—溶解—成孔—扩张等一系列变化,处于内核的聚苯乙烯被溶出胶体球后不仅填充到球与球之间的空隙中而且扩散到了溶剂中,而胶体球表面富集的聚甲基丙烯酸链段与溶出的聚苯乙烯混合物则主要对孔结构起固定和支撑作用,但长时间的甲苯浸泡最终会破坏孔的结构和阵列的完整性.

关键词 P(S-*co*-MAA)胶体晶体,核壳结构,选择性溶剂,孔阵列

带有纳微米孔结构的聚合物薄膜由于在化学、生物、功能材料等领域具有重要的应用价值,如用于化学传感器^[1]、光学器件^[2]、生物技术^[3]、组织工程^[4]、微图象技术^[5]、吸附分离^[6]等,近年来得到广泛的研究.常用的多孔膜制备方法除石印术^[7]外,以胶体颗粒,嵌段共聚物为模板,通过成膜材质在模板周围的自组装形成规整的表面结构的共沉淀法^[8],渗透法^[9]也得到了广泛的应用.但这些方法制备出的孔结构往往不规则,连续性不好,周期性容易被破坏,还常常需要多步处理,因此在应用方面受到限制^[10~13].

最近,一种利用胶体球原位结构反转制孔的方法逐渐引起了人们的关注.其基本原理是利用胶体球内组分间溶解性的差异,利用化学方法使结构发生改变.由两种(或多种)溶解性不同的组分组成的胶体球在选择性溶剂的作用下,易溶组分被从胶体球中萃取出来,而不溶组分被原位保留,通过这种组分的结构重排从而最终形成孔结构.胶体球原位反转制孔方法工艺简单,一步制孔且孔结构可控,因此具有重要的研究和应用价值.2000年,Ford^[14]首次提出用有机溶剂苯乙烯蒸汽处理P(S-*co*-MAA)胶体晶体,得到结构可变的有序孔阵列.但该方法制备的孔深较小,且只在表层成孔.随后,Kim等^[15]利用溶剂浸泡的方法

将具有交联壳层结构的胶体晶体反转成孔阵列.但是,该方法利用的胶体球在合成过程中难以保证很好的单分散性,而且难以制备成大面积无缺陷胶体晶,这些限制了该方法的广泛应用.

本课题组利用选择性溶剂浸泡法,将P(S-*co*-MAA)胶体球反转成深孔结构,并制备出大面积的无缺陷深孔阵列.同时我们还发现,选择性溶解对多层晶体具有层层剥离的作用,通过长时间的浸泡,可以成功的将多层胶体晶剥离成单层孔阵列^[16],该阵列被成功地用作模板制备出了大面积高信噪比的磁记录阵列^[17].但是到目前为止,有关胶体球反转的过程及机理并不清楚.在先前的报道中,我们曾利用透射电镜技术对P(S-*co*-AA)胶体球的结构及反转后孔的结构进行了初步的研究^[18],了解到P(S-*co*-AA)胶体球的核-壳结构对孔的形成至关重要.但由于P(S-*co*-MAA)胶体球相对于P(S-*co*-AA)胶体球具有更稳定的外壳结构,具有更强的抗选择性溶剂腐蚀的作用,本文则利用扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和表面元素分析(俄歇电子能谱)追踪检测胶体球阵列中P(S-*co*-MAA)胶体球在向孔转化过程中结构及组成的变化,从而更进一步了解胶体球的反转过程,机理以及相邻胶体球的相互影响,为后续的结构控制奠定基础.

1 实验部分

1.1 P(S-co-MAA)胶体球

文中使用的 P(S-co-MAA)胶体球采用无皂乳液聚合法合成^[14],聚合单体分别是苯乙烯和甲基丙烯酸,质量比是 9:1.合成的胶体球平均直径为 290 nm,分散度小于 0.5% (动态激光光散射检测结果).由于这两种单体具有不同的竞聚率,最后形成的胶体球具有核壳结构^[18].胶体球的核壳结构是选择性溶解球-孔转变的基础.

1.2 胶体晶体的排列

将上述制得的胶体球经透析处理后用蒸馏水超声分散配制成一定浓度的胶体溶液.将预先处理好的亲水硅片^[16]垂直浸入已放置平稳的盛有胶体溶液的烧杯中.室温下,用蠕动泵抽去溶液,胶体球在硅片表面自组装形成胶体晶体.通过控制蠕动泵的蠕动速率来控制胶体液面下降速度,从而得到不同层数的胶体晶体.将胶体晶体在室温下真空干燥 24 h 后进行后续试验.

1.3 多孔阵列的制备

将制备的胶体晶体模板水平放入选择性溶剂甲苯中浸泡一定时间,快速取出放入丙酮中浸泡几秒后,在空气中快速吹干.

1.4 表征

利用扫描电子显微镜(JSM-6301 型)对样品进行形貌表征,实验加速电压为 5 kV,为了增加样品的导电性,以便更好的表征样品形貌,实验前在样品表层喷镀大约 10 nm 厚的金.同时利用原子力探针显微镜研究材料的表面形态以及精细结构,尤其是深度分析.在实验中采用非接触式模式,这样可以避免破坏样品表面结构.利用俄歇电子能谱仪(PHI-700)进行表面元素分析,实验条件是:采用同轴电子枪和 CMA 能量分析器,电子枪高压为 5 kV,能量分辨率为 0.1%.入射角为 30°,分析室真空度为 3.9×10^{-9} Pa,标样为热氧化 SiO₂/Si.采用日本 Jeol 公司 JNM-ECA 300 NMR 型核磁共振仪测定氢核磁共振谱图,TMS 内标.

2 结果与讨论

2.1 胶体晶转变成孔阵列的过程检测

在以前的研究中已经发现 P(S-co-MAA)胶体球可以转变成完美的孔结构,而且通过控制选择溶剂的作用时间可以将球-孔转变定格在某些

中间状态.本文利用甲苯做选择性溶剂,并用丙酮将甲苯快速去除以定格球-孔转变的中间结构.图 1a 所示是 P(S-co-MAA)的单层胶体晶的 AFM 图像.可以看到该单层胶体晶体结构有序,胶体球呈六方密排结构,阵列中胶体球没有发生明显变形.球和球之间排列紧密,交界处发生粘连,但球与球之间的空隙依然清晰可辨.高度图数据表明胶体球的平均粒径在 290 nm 左右,分布均匀.图 1(b)是单层胶体晶在甲苯中浸泡 10 s 后并用丙酮定格后的结构.从图中可以看出,胶体晶体转变成了类似膜的结构.尽管球的轮廓依然可辨,但是相邻的球已经发生严重粘连.对应的高度图显示该膜非常平整,起伏高度只有几个纳米.另外,部分球的顶部不再保持光滑,出现细微小孔,小孔的平均孔深大约为 2.5 nm.如果将甲苯浸泡时间延长到 30 s,可以看到原先单层排列的胶体球变成六方排列孔阵列,如图 1(c)所示.虽然每个原始球的轮廓还依稀可辨,但球和球之间的空隙已经完全消失.孔结构也明显呈现出来.经测量,图 1(c)中孔的平均开口直径大约是 97 nm,平均深度是 22 nm,远小于球的平均直径.继续增加浸泡时间到 45 s,出现如图 1(d)所示结构.胶体球的轮廓已消失,相邻孔的孔壁也已经完全融合,出现每个孔与相邻六个孔共用孔壁的现象.而孔的直径和深度也进一步增加,平均孔开口直径增加到 125 nm,而平均孔深则达到平均 66 nm.将浸泡时间增至 55 s,得到如图 1(e)所示的孔结构.此时孔壁较为光滑,平均孔开口直径达到 203 nm,而平均孔深达到 186 nm,这已经非常接近于原始球的直径.另外,AFM 测量结果可以发现,相邻孔之间的孔壁已经非常的薄(约为 60 nm),非常容易破碎.继续增加浸泡时间到 70 s,就出现如图 1(f)所示结构,此时孔变得大而浅,孔壁薄而细,并且几乎所有孔都破碎.平均孔外径虽然为 234 nm,但平均孔深只有 83 nm,远小于图 1(e)所示的孔.

从以上结果可以看出,胶体球在球-孔转变过程中经历了溶胀—粘连—破裂—溶解—成孔—扩张等一系列变化.当胶体晶被浸入甲苯中时,甲苯会逐渐渗入胶体球的内核对聚苯乙烯(PS)链段产生溶解,但是在不溶的聚甲基丙烯酸(PMAA)外壳的束缚下,甲苯对 P(S-co-MAA)胶体球开始只能产生溶胀效应.但是随着浸泡时间的延长,内核的 PS 不断被甲苯溶胀,而外壳的 PMAA 由于玻璃化转变温度较低的缘故难以抵消内核的溶胀

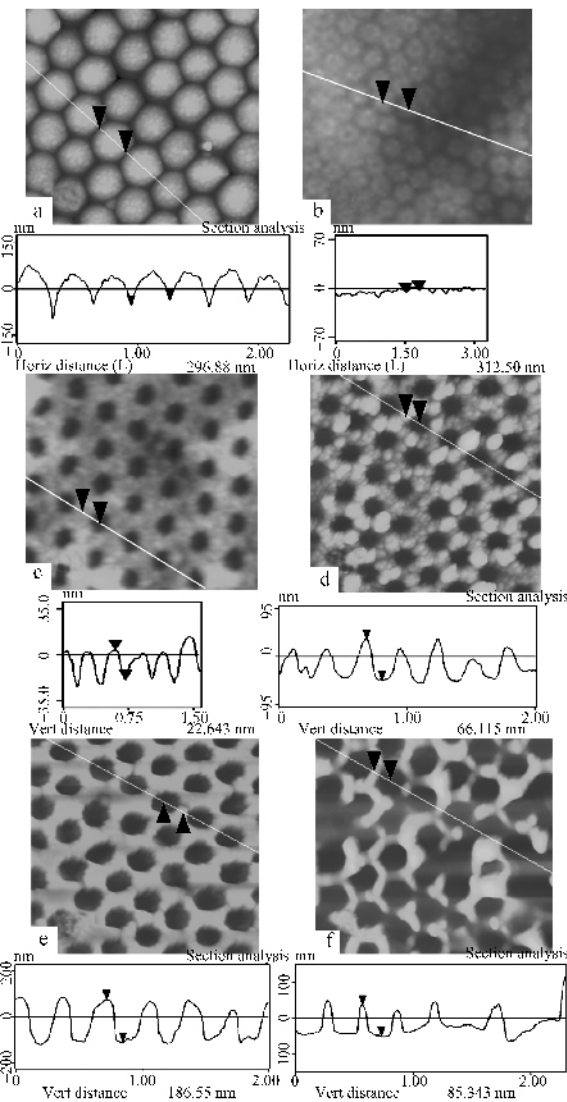


Fig. 1 AFM images of the sphere-pore converting process of the colloidal spheres after toluene treated
a) 0 s; b) 10 s; c) 30 s; d) 45 s; e) 55 s; f) 70 s

效应而逐渐破裂^[13]. 在此共同作用下, 胶体球会逐渐坍塌并向周围扩张. 当遇到相邻的球时就会粘连成膜. 随后 PS 链段被溶出胶体球并被部分带到溶剂中, 部分覆盖在 PMAA 外壳上, 从而出现孔结构. 在甲苯不断的侵蚀下, PS 富集的链段被不断的溶出, 从而使孔不断扩大加深. 在此过程中, 不溶的 PMAA 外壳与溶出的 PS 混合物成为孔壁, 并对孔结构起到支撑的作用. 但是如果长时间浸泡在甲苯中, 孔壁也会逐渐被侵蚀而遭到破坏.

为了进一步证实以上对胶体球的球-孔转变过程的推断, 我们用扫描电镜 (SEM) 对该过程中的几个典型结构进行了表征. 图 2 分别给出了原始的单层胶体晶, 浸泡 10 s, 45 s, 60 s 后的结构

图. 从图上可以看出, SEM 反映的信息与 AFM 给出的信息基本一致. 这也进一步证实胶体球在向孔转变的过程中确实经历了一系列复杂的结构变化.

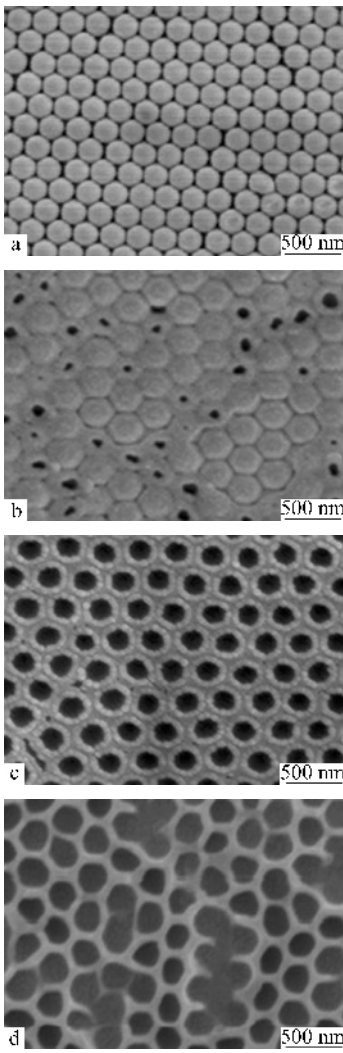


Fig. 2 SEM images of the sphere-pore converting process of the colloidal spheres after toluene treated
a) 0 s; b) 10 s; c) 45 s; d) 60 s

2.2 P(S-co-MAA) 胶体球及孔成分分析

从上述 AFM 和 SEM 结果可以看出, 本文得到的最终的孔阵列是深孔阵列, 这和 Ford 等利用苯乙烯蒸汽处理 P(S-co-MAA) 胶体晶体所得到的浅孔阵列明显不同. 对比二者的处理方法, 可以推论本文中胶体球 PS 链段富集的内核被溶出并扩散到溶剂中是深孔阵列形成的关键. 为了证实这一推论, 我们用¹H-NMR 和俄歇电子能谱法对胶体球和孔结构进行元素分析. 由于俄歇电子能谱 (AES) 穿透深度一般只有 3 个原子层, 因此主要给出样品表面信号.

图 3 给出了 P(S-co-MAA) 胶体球在氘代 THF 中溶解后的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 图中化学位移在 $\delta = 0 \sim 1.0$ 区间的峰对应于甲基丙烯酸单元上甲基上的氢, $\delta = 1.0 \sim 3.0$ 区间的峰对应于苯乙烯单元及丙烯酸单元上的亚甲基上的氢, $\delta = 6.0 \sim 7.5$ 区间的峰对应于苯环上的氢. 根据各峰的面积及归属, 计算得到聚合后 P(S-co-MAA) 胶体球中聚苯乙烯链段的含量为 91 wt% 左右. 这表明在聚合过程中苯乙烯和甲基丙烯酸并没有明显的损失. 这主要是由于苯乙烯和甲基丙烯酸共聚合时, 甲基丙烯酸的聚合速率较快, 所以生成聚甲基丙烯酸均聚物而溶于水中的比例较低, 而且在制备胶体球时反应时间比较长 (超过 10 h), 最终使得共聚合物中苯乙烯和甲基丙烯酸单元的比例和单体配比没有明显差异.

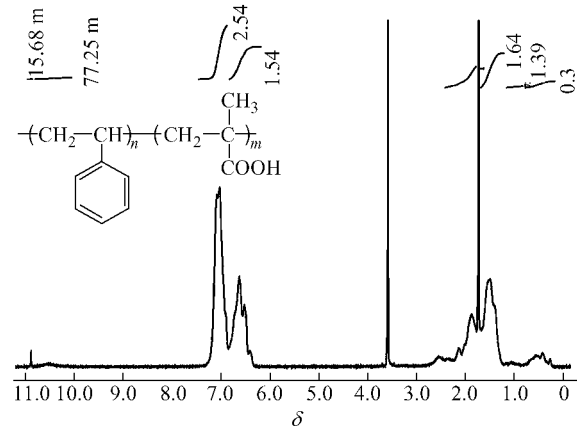


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P(S-co-MAA) copolymers

图 4 给出了胶体球和浸泡 45 s 后形成的孔结构的 AES 谱线. 其中胶体球阵列的 AES 谱线显示其 C 含量为 86.15%, O 含量为 13.85% (以 C 和 O 元素作为整体计算含量). 如果按照苯乙烯和甲基丙烯酸在胶体球中平均分布计算, 则 C 的含量为 96.87%, O 的含量为 3.13%. 我们知道 O 元素主要来自于甲基丙烯酸, 这说明胶体球表面甲基丙烯酸含量较多. 这也与文献报道胶体球核壳结构吻合^[13]. 孔阵列的 AES 谱线显示 C 含量为 95.33%, O 含量为 4.67%. 相比于胶体球, C 的含量明显升高, O 的含量减少. 这说明在溶解过程中, 核内部的苯乙烯流出覆盖在甲基丙烯酸外壳使得 C 的相对含量增加, 而 O 的信号来自于很薄的一层苯乙烯下的甲基丙烯酸, 所以相对含量有所减少. 这也符合文献报道的溶胀模型. 需要说明的是, 我们曾分别检测了孔壁和孔底的元素含

量, 结果没有发现明显差异. 这一方面证实最终孔结构确实主要由甲基丙烯酸和苯乙烯共聚物组成, 另一方面, 胶体球与硅片表面的作用也是孔结构稳定的重要因素.

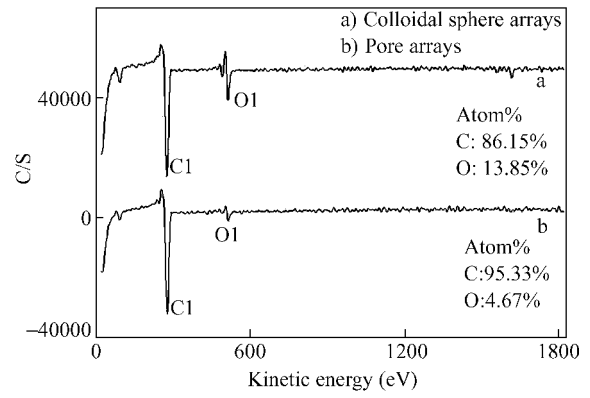


Fig. 4 Surface AES of colloidal spheres and pores

为了进一步了解最终孔结构的组成, 我们对胶体球在向孔结构转变过程中 PS 的损失量进行了估算. 如图 5 所示, 取一菱形区域, 则此区域内所有球的体积为:

$$V_{\text{球}} = 9 \times (4/3) \pi r^3 \quad (1)$$

上式中 r 为球的半径, 故 $r = 145 \text{ nm}$.

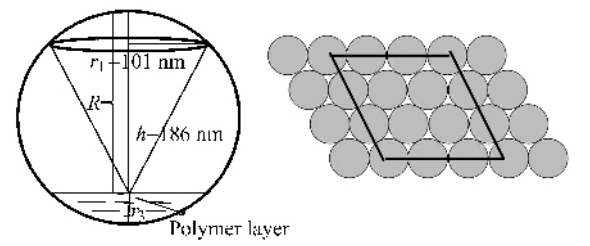


Fig. 5 Schematic diagram showing the volume change from colloidal spheres to pores

当微球阵列在甲苯中浸泡转变为孔阵列后, 测量得到孔深 $h = 186 \text{ nm}$, 简单计算得知孔开口半径为 $r_1 = 101 \text{ nm}$, 孔底部高分子层的厚度大约为 $r_3 = 50 \text{ nm}$. 为计算方便将孔视为三角锥体 (如图 5), 则当球晶转变成孔阵列后, 在原菱形区域内非孔部分体积为:

$$V_{\text{剩余}} = V_{\text{菱形膜}} - V_{\text{孔}} = \sin 60 (6 r_1)^2 (h + r_3) - (1/3) \pi r_1^2 h \quad (2)$$

成孔过程中损失的体积:

$$V\% = (V_{\text{球}} - V_{\text{剩余}}) / V_{\text{球}} \times 100\% \quad (3)$$

计算得到成孔过程中 PS 损失了大约 36%.

3 结论

对自由基乳液聚合法合成的 P(S-*co*-MAA) 胶体球选择性溶解的过程进行了表征. 具有核壳结构的 P(S-*co*-MAA) 胶体球通过使用选择性溶解的方法可以获得良好的孔结构. 整个孔的形成经历了溶胀—粘连—破裂—溶解—成孔—扩张等

一系列变化过程. 由于内核的 PS 非常易溶于甲苯, 并被其不断带走, 孔的内径也将不断变大, 直至最后破裂; 而孔的深度则随着 PS 的溶出逐渐变大. 长时间的浸泡会导致孔结构的破坏, 而完整的深孔结构主要是由聚甲基丙烯酸和聚苯乙烯链段混合组成.

REFERENCES

- 1 Shimomura M. Prog Polym Sci, 1993, 18: 295 ~ 339
- 2 Wijnhoven J, Vos W L. Science, 1998, 281: 802 ~ 804
- 3 Nishikawa T, Nishida J, Ookura R, Ookura R, Nishimura S I, Wada S, Karino T, Shimomura M. Mater Sci Eng C, 1999, 8-9: 495 ~ 500
- 4 Nishikawa T, Arai K, Hayashi J, Hara M, Shimomura M. Mater Res Soc Symp Proc, 2002, 72: 229 ~ 234
- 5 Yabu H, Shimomura M. Langmuir, 2005, 21: 1709 ~ 1711
- 6 Zeng Hanmin(曾汉民), Fu Ruowen(符若文), Chen Shuixia(陈水挟), Wu Dingcai(吴丁财). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (7): 662 ~ 666
- 7 Han S B, Briseno A L, Shi X Y, Mah D A, Zhou F M. J Phys Chem B, 2002, 106: 6465 ~ 6472
- 8 Huang L, Wang Z, Sun J, Miao L, Li Q, Yan Y, Zhao D. J Am Chem Soc, 2000, 122: 3530 ~ 3531
- 9 Miguez H, Meseguer F, Lopez C, Lopez-Tejiera F, Sanchez-Dehesa J. Adv Mater, 2001, 13: 393 ~ 396
- 10 Jiang P, Bertone J F, Colvin V L. Science, 2001, 291: 453 ~ 457
- 11 Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C, Olson D H, Sheppard E W. J Am Chem Soc, 1992, 114: 10834 ~ 10843
- 12 Oh C G, Baek Y, Ihm S K. Adv Mater, 2005, 17: 270 ~ 273
- 13 Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Frederickson G H, Chmelka B F, Stucky G D. Science, 1998, 279: 548 ~ 552
- 14 Chen Y, Ford, W T, Materer N F, Teeters D. J Am Chem Soc, 2000, 122: 10472 ~ 10473
- 15 Yi D K, Kim D Y. Nano Lett, 2003, 3: 207 ~ 211
- 16 Zhang T, Qian J, Tuo X L, Yuan J, Wang X G. Colloid and Surf A, 2009, 335: 202 ~ 206
- 17 Qian Jun(钱骏), Yuan Jun(袁俊), Tuo Xinlin(涂新林), Li Mengze(李梦泽), Wang Xiaogong(王晓工). J Chin Electr Microsc Soc(电子显微学报), 2007, 26: 124 ~ 129
- 18 Zhang T, Tuo X L, Yuan J. Langmuir, 2009, 25: 820 ~ 824

FABRICATION OF ORDERED POROUS ARRAYS THROUGH *in situ* CONVERSION METHOD USING POLY(STYRENE-*co*-METHACRYLIC ACID) COPOLYMER COLLOIDAL CRYSTALS

ZHANG Ting¹, TUO Xinlin², YUAN Jun¹

(¹ Department of Materials Science and Engineering,

² Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Poly(styrene-*co*-methacrylic acid) P(S-*co*-MAA) copolymer colloidal crystals were transformed to ordered porous arrays by selective dissolution using toluene as solvent. The atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the structure change during sphere-pore transforming process, and the AES was used to analyze the element content variety of the colloidal spheres before and after the conversion. The polystyrene core in the P(S-*co*-MAA) latex nanospheres first swelled, making the colloids conglutination. Then the bursting of the methacrylic acid shell led to it gradually dissolution, resulting in a porous structure. Owing to the liquidity of the macromolecule, the pores formed are irregular rounded. The surface element analysis indicates that when the polystyrenes in core are extracted from the colloidal spheres by solvent, they diffuse into the solvent, not fill in the interspaces among the spheres. In addition, the methacrylic acid riched on the colloidal surface has the function to fix and support the porous structure, but the structure could be ruined with long time immersion.

Keywords P(S-*co*-MAA) latex nanosphere, Core-shell structure, Selective solution, Pore arrays