

外加气流法制备微相结构有序的 PS-*b*-PEO 嵌段共聚物薄膜^{*}

关君芳 单 锋 陆学民^{**} 路庆华

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 采用原子转移自由基聚合(ATRP)的方法合成了聚苯乙烯-聚环氧乙烷(PS-*b*-PEO)嵌段共聚物,并利用核磁共振波谱(¹H-NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)以及凝胶渗透色谱法(GPC)对聚合物进行了表征.利用外加气流法制备了具有不同形貌的嵌段共聚物薄膜,并讨论聚合物分子组成、气流温度、气流速度以及不同基底对薄膜表面形貌以及内部结构的影响.当嵌段共聚物中聚苯乙烯嵌段的质量分数为 83%~85%,气流温度为 30~50 ℃,气流速度 3~5 m/s 时,有利于形成表面垂直柱状微相分离结构.当硅基底的接触角小于 90°时,在合适的外加气流场作用下可以形成薄膜的表层和底层垂直有序而薄膜内部无序的非对称结构.

关键词 外加气流法,嵌段共聚物薄膜,微相分离

近年来,利用嵌段共聚物自组装特性制备有序纳米结构吸引了广大研究者的兴趣^[1~6].嵌段共聚物是指由两种或者两种以上嵌段单元以共价键相连而形成的聚合物.由于不同嵌段之间的化学性质不同,嵌段共聚物在一定的外界刺激下会自发组装形成不同的微相分离结构如球形、柱形、双连续和层状结构等^[7~9].其中,控制嵌段共聚物形成柱状相分离结构并控制微相结构在薄膜中的取向对于嵌段共聚物在众多领域中的应用具有重要的价值.

为了调控嵌段共聚物薄膜中周期性微结构的取向方式,人们研究了许多不同的方法包括外加电(磁)场法^[10~13]、外加力场法^[14,15],对基底进行中性修饰^[16]、图案画基底法^[17],热退火等方法^[18].这些方法制备的薄膜有一个共同的特点:即形成的柱状相分离结构可以贯穿整个薄膜厚度.近年来,Abets^[19]等利用非溶剂诱导相分离的方法制备了上层垂直有序而底层为无规结构的非对称薄膜.这种薄膜在分子的选择性分离方面具有非常好的应用价值.但是,由于薄膜制备条件复杂,如何快速、有效的制备出具有上述结构的薄膜依然是个研究难点.

本文中,研究了气流场的作用下嵌段共聚物薄膜的相分离行为.讨论聚合物分子组成、气流温

度、气流速度以及不同基底对薄膜表面形貌以及内部结构的影响.利用一种简便易行的外加气流法,制备出具有非对称组装排列的共聚物薄膜.

1 实验部分

1.1 主要试剂

将 mPEO5000 加热至熔融状态后抽真空干燥除水;四氢呋喃在金属钠中加热回流至二苯甲酮指示剂变蓝,备用;丙酮、氯仿和三乙胺中加入无水硫酸镁,除水干燥后备用;溴化亚铜(CuBr)用质量分数为 10% 的醋酸溶液洗涤至上层清液无色,过滤后用丙酮洗涤、过滤、真空干燥后备用;苯乙烯通过中性氧化铝柱除去阻聚剂.溴代异丁酰溴、五甲基二乙烯三胺、六甲基二硅氮烷、全氟三甲基硅烷直接使用.

1.2 两嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚环氧乙烷(PS-*b*-PEO)的制备

在干燥的 50 mL 的圆底烧瓶中,加入 10 g mPEO5000 白色晶体,加热到熔融状态时抽真空除水至无气泡产生.冷却后通氮气,加入 75 mL 的四氢呋喃,3 mL 的三乙胺,搅拌溶解后冰水浴冷却至 0 ℃,通过滴液漏斗逐滴加入 0.75 mL 的溴代异丁酰溴,滴加完后升温至 30 ℃搅拌,反应 15 h.反应结束后加入 50 mL 氯仿稀释,过滤掉三

^{*} 2013-12-10 收稿,2014-02-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 21374060)资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:xueminlu@sjtu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13443

乙胺盐酸盐沉淀. 滤液用旋转蒸发仪浓缩有机相, 然后在无水乙醚中沉淀. 用布氏漏斗减压抽滤后将沉淀再次用氯仿溶解, 沉淀, 重复进行 3 次. 将沉淀减压抽滤后真空干燥, 得到白色产物, 即为端基含溴的大分子引发剂 mPEOBr, 产率为 70%.

在氮气保护下向 Schlenk 管中分别加入 0.56 g mPEOBr5000, 14.4 mg CuBr, 1.7 mL 苯乙烯单体, 3 次冷冻—抽真空—解冻过程后注入 21.2 μ L PMDETA, 然后置于 110 $^{\circ}$ C 油浴中搅拌反应, 控制反应的时间分别为 3 h, 5 h 和 6 h. 反应结束后趁热加入 5 mL 四氢呋喃溶解, 利用中性氧化铝柱除去铜盐. 滤液用旋转蒸发仪浓缩后在石油醚中沉淀, 用布氏漏斗减压抽滤后将沉淀再次用四氢呋喃溶解, 沉淀, 重复进行 3 次. 所得固体产物室温下真空干燥.

1.3 硅片处理

亲水化处理是将硅片在体积比为 70/30 的 98% H_2SO_4 /30% H_2O_2 洗液煮沸 30 min 并静置过夜, 然后用大量的去离子水超声清洗 20 min, 再用无水乙醇超声清洗 20 min, 存于无水乙醇中备用.

HMDS 改性是将亲水化处理后的硅片在体积分数 5% 的 HMDS (六甲基二硅氮烷) 甲苯溶液中浸泡 16 h, 然后用甲苯超声清洗 30 min, 存于甲苯中备用.

全氟三乙基甲硅烷改性是将亲水化处理后的硅片在质量分数 1% 的全氟三乙基甲硅烷正己烷液中浸泡 2 h, 然后在 120 $^{\circ}$ C 下烘干 1 h 后备用.

1.4 气流法制备嵌段共聚物薄膜

称取适量的 PS-*b*-PEO, 以四氢呋喃为溶剂配制浓度为 5% (W/V) 的聚合物溶液, 溶解搅拌

24 h 后用滤膜过滤. 硅片使用前在氮气下吹干. 在清洗过的硅片上用滴管均匀涂抹一层厚度小于 1 mm 的聚合物溶液, 然后, 在溶液上方施加与基底呈一定夹角的空气流 10 s. 其中, 气流的速度和气流出口温度分别通过风速计和温度计测得. 施加的空气气流推动聚合物溶液在基底上快速的移动, 随着溶剂的挥发, 基底表面形成一层均匀的聚合物薄膜.

1.5 结构表征

$^1\text{H-NMR}$ 谱由美国 Varian 公司生产的 MERCURYplus 400 核磁共振仪测量. 以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 扫描次数为 32 次. 红外光谱分析采用美国 PE 公司生产的 Paragon 1000 型红外光谱仪进行表征. 凝胶渗透色谱由美国 PE 公司生产的 Series 200 凝胶渗透色谱仪测量, 溶剂为色谱纯 DMF, 分子量测定以 PS 为参比. 利用原子力显微镜 (NanoScope IIIa) 表征薄膜的表面形貌, 工作模式为轻敲模式. 采用超高分辨场发射扫描电镜 (Hitachi S-4800) 对薄膜的断面的形貌进行观察. 断面样品在无水乙醇中浸泡后在液氮中脆断得到^[20].

2 结果与讨论

2.1 环氧乙烷-*b*-聚苯乙烯 (PEO-*b*-PS) 嵌段共聚物结构表征

图 1 为 PS-*b*-PEO 的合成路线, 先制备 mPEO-Br, 然后以 mPEO-Br 作为大分子引发剂引发苯乙烯聚合^[21]. 通过控制不同的反应时间, 可以制备不同分子量的 PS-*b*-PEO 嵌段共聚物.

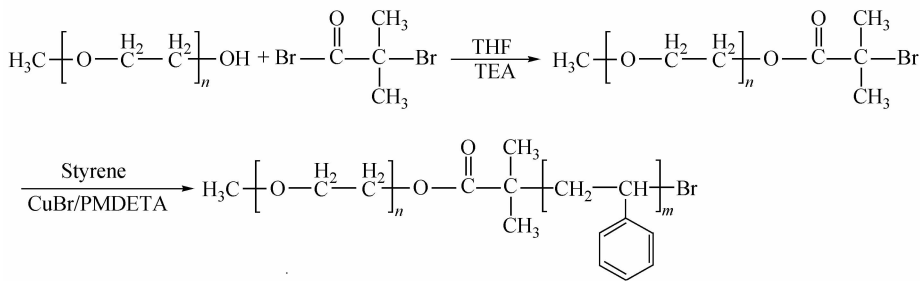


Fig. 1 Synthetic route for PS-*b*-PEO diblock copolymer via ATRP

对嵌段共聚物 PS-*b*-PEO 的核磁共振谱进行分析, 结果如图 2 所示. 在化学位移 $\delta = 1.2 \sim 1.63$ 处和 6.30 ~ 7.20 处出现了对应于苯环的特征峰, 通过对 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 特征峰和苯环特征峰的积分面积可以计算出各自嵌段的重复单元数 (见表 1).

进一步对 PS-*b*-PEO 进行红外光谱表征, 结果如图 3 所示. 对比曲线 a 和 b 可以发现在 1730 cm^{-1} 处出现了羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的吸收峰, 说明酯化反应成功进行, 制备得到了大分子引发剂 mPEO-Br. 对比曲线 b 和 c 可以发现, 在 3100 ~ 3000、

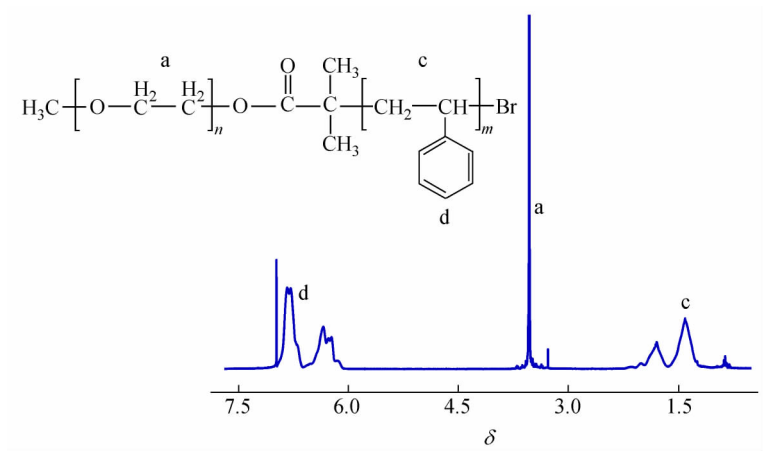


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PS-*b*-PEO

Table 1 Characteristics of cylinder-forming PS-*b*-PEOs used in this study

Code	Sample	f_{PS}^{a}	M_{n}^{b}	$M_{\text{w}}/M_{\text{n}}^{\text{b}}$	Reaction time (h)
A#	PS ₁₆₅ - <i>b</i> -PEO ₁₁₄	0.77	22141	1.17	3
B#	PS ₂₄₀ - <i>b</i> -PEO ₁₁₄	0.83	29924	1.19	5
C#	PS ₂₇₀ - <i>b</i> -PEO ₁₁₄	0.85	33124	1.19	6

^a f_{PS} represents PS weight fraction, ^b Calculated by gel permeation chromatography

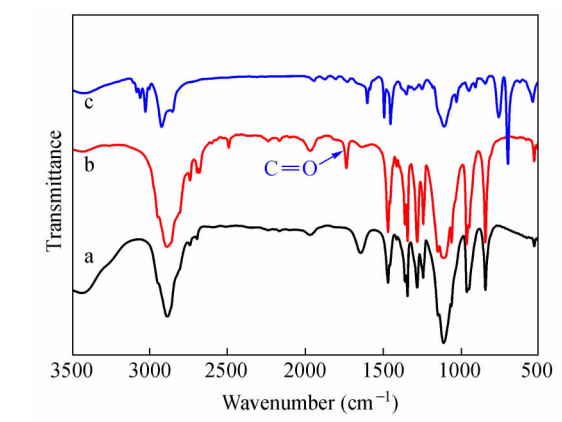


Fig. 3 FTIR spectra of (a) PEO5000, (b) PEOBr and (c) PS-*b*-PEO

1601 和 700 cm^{-1} 处均出现了对应于聚苯乙烯的特征峰,说明合成的聚合物中含有聚苯乙烯链段.

利用凝胶渗透色谱法,对合成的 3 种嵌段共聚物的分子量及其分子量分布进行了测定,结果见表 1. 可以看出,3 种分子量的 PS-*b*-PEO 的淋出曲线 (图 4) 均为单峰且分子量分布较窄.

2.2 嵌段共聚物分子组成对薄膜表面形貌的影响

首先研究了嵌段共聚物分子组成对薄膜表面形貌的影响. 从表 1 中可以看出,样品 A#到样品

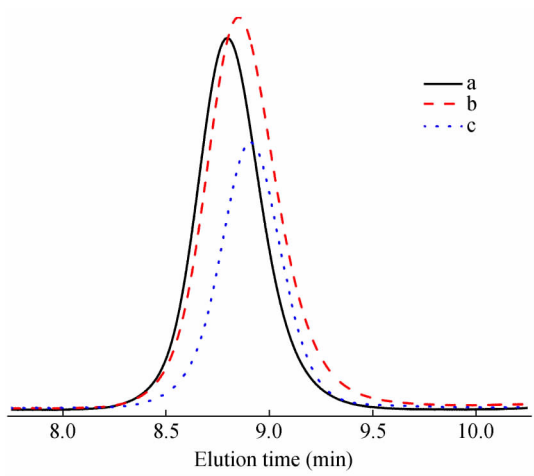


Fig. 4 GPC traces of diblock copolymer: (a) PS₂₇₀-*b*-PEO₁₁₄, (b) PS₂₄₀-*b*-PEO₁₁₄ and (c) PS₁₆₅-*b*-PEO₁₁₄

C#, PS 嵌段的分子量逐渐提高. 如图 5 所示, AFM 高度图中,浅色的为 PS 连续相,深色的为 PEO 散相. 如图 5(a), 当 $f_{\text{PS}} = 0.77$ 时, PEO 分散相不规则的分布于 PS 相中. 随着 f_{PS} 提高至 0.83 (图 5(b)), PEO 在 PS 中的分布呈柱状结构分布,比较规整,周期 d (center to center distance) 为 40 nm. 当 f_{PS} 提高至 0.85 时 (图 5(c)), 可以发现 PEO 柱状相尺寸减小,对应的周期 d 为 28 nm.

嵌段共聚物薄膜表面的形貌随着分子组成的变化受聚合物本体相分离行为的影响,其平衡态结构由 χN 和分子组成 f 两个因素共同决定,可以自组装形成球状、柱状、双连续和层状等多种结^[7]. 当 f_{PS} 较低时,形成柱状和双连续相的混合态结构,可以看到相图中尺寸较小的 PEO 柱状相结构和尺寸较大的混合相结构 (图 5(d)). 随着 f_{PS} 的提高,尺寸较大的混合相结构消失,逐渐过渡

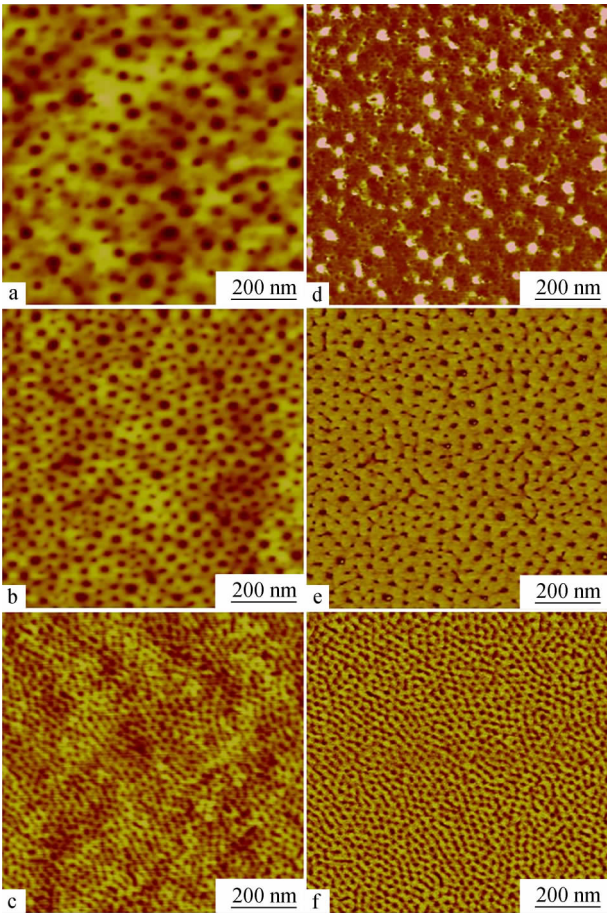


Fig. 5 AFM images of BCP films on silicon wafer prepared by air flow: (a ~ c) AFM height images, (d ~ f) corresponding AFM phase images, (a, d) PS₁₆₅-*b*-PEO₁₁₄, (b, e) PS₂₄₀-*b*-PEO₁₁₄, (c, f) PS₂₇₀-*b*-PEO₁₁₄

The air-flow velocity is 4 m/s and the temperature is fixed at 50 ℃

形成柱状的相分离结构. 进一步增大 f_{PS} , 由于 PEO 链段的数目进一步降低, 柱状相尺寸减小.

2.3 气流速度与气流温度的影响

气流法制备薄膜的过程中, 溶剂的挥发速度与气流速度和温度密切相关. 以四氢呋喃为溶剂, 固定气流温度为 50 ℃, 对嵌段共聚物 B# 在不同气流速度下的形貌做了研究, 如图 6 所示. 当气流

速度为 4 m/s 时, 聚合物薄膜表面形貌最为规整, 呈现柱状相垂直取向的结构, 如图 6(b) 所示. 在较小的气流速度下, 如 3 m/s 时, 聚合物薄膜表面也较为规整. 当气流速度提升至 7 m/s 时, 薄膜表面的有序结构受到了极大的破坏. 可见, 当气流速度在 3 ~ 5 m/s 时, 聚合物薄膜可以形成比较规整的垂直取向结构.

在此基础上, 固定气流速度为 4 m/s, 对嵌段共聚物 B# 在不同气流温度下的形貌做了研究, 如图 7 所示. 在室温为 10 ℃ 下进行实验, 当气流无外加热源, 即气流温度为 10 ℃ 时, PEO 分散相不规则的分布于 PS 相中. 随着气流温度的增加, 溶剂的挥发速度加快 PEO 柱状相有序的垂直于薄膜表面取向排列, 当气流温度为 50 ℃ 时柱状相排列最为有序(图 7(c)). 当气流温度提升至 80 ℃ 时, 此时薄膜表面垂直结构的规整性受到了一定程度的破坏, 并且形成了少部分的平行排列的柱状相结构(图 7(d)). 在嵌段共聚物 PS-*b*-PEO 中, PS 的玻璃化转变温度约为 80 ~ 90 ℃, 而 PEO 无明显的玻璃化转变温度, 其熔融温度为 40 ~ 50 ℃. 当外加气流温度过低时(如 10 ℃), 聚合物链段运动受阻, 不利于嵌段共聚物相分离形成规整结构. 而外加气流温度过高时(同时高于两嵌段玻璃化转变温度), 由于溶剂挥发速度过大, 聚合物没有足够的时间发生链段运动重排, 同样不利于嵌段共聚物相分离形成规整结构^[22].

2.4 不同基底的影响

由于聚合物薄膜的形貌可能还受到基底的影响. 通过调控硅基底的表面能研究基底性质对聚合物薄膜形貌的影响. 选择聚合物 B#, 配制浓度 5% 的四氢呋喃溶液, 气流的速度和温度分别为 4 m/s 和 50 ℃, 在不同基底上制备薄膜, 结果如图 8 所示.

首先对硅片作亲水化处理, 将硅片在体积比

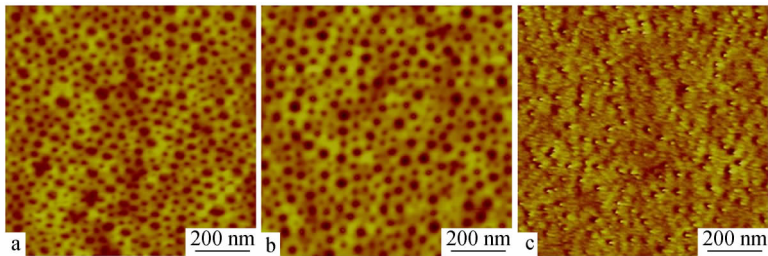


Fig. 6 AFM height images of BCP films on silicon wafer prepared by air flow with different air-flow velocity: (a) 3 m/s, (b) 4 m/s, (c) 7 m/s

The air-flow temperature is 50 ℃.

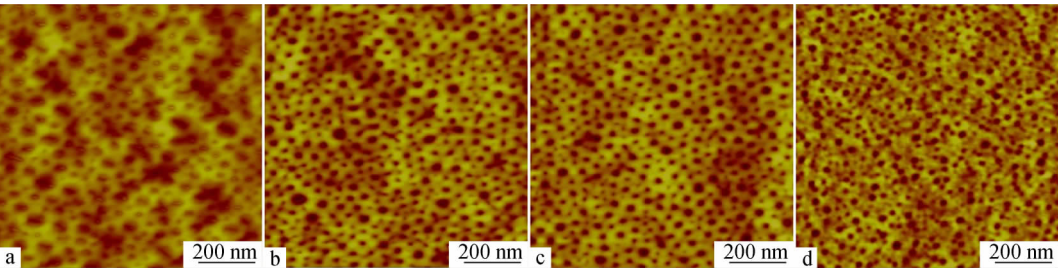


Fig. 7 AFM height images of BCP films on silicon wafer prepared by air flow with different air-flow temperatures :
(a) 10 °C , (b) 30 °C , (c) 50 °C and (d) 80 °C
The air-flow velocity is 4 m/s.

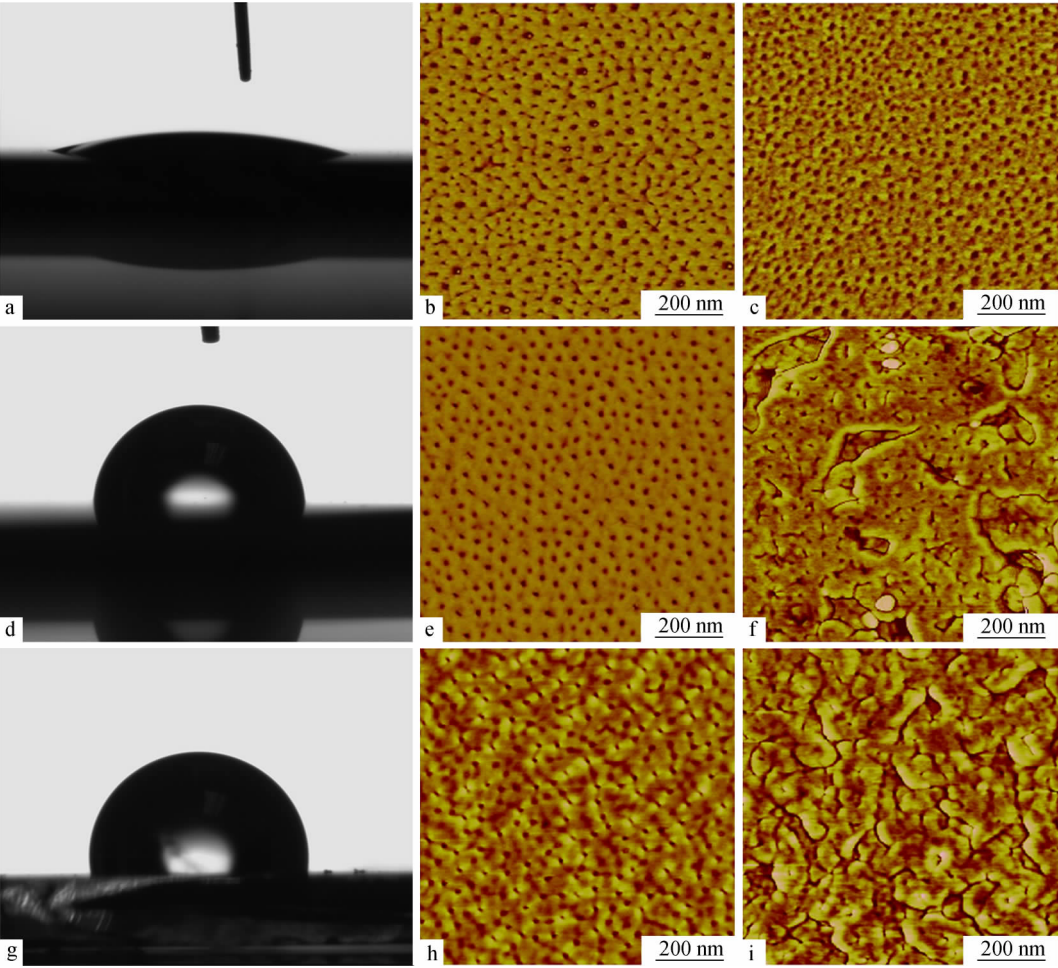


Fig. 8 AFM phase images of BCP films on silicon wafer with different contact angles : (a ~ c) films prepared on silicon substrate with a contact angle of 18.8° ; (d ~ f) films prepared on silicon substrate with a contact angle of 87° ; (g ~ i) films prepared on silicon substrate with a contact angle of 98.6° ; (b , e , g) top-side view and (c , f , i) back-side view

为 70/30 的 98% H_2SO_4 /30% H_2O_2 洗液煮沸 30 min,清洗后吹干,所测得的静态接触角如图 8(a)所示,为 18.8°. 我们发现,制备在亲水硅基底的聚合物薄膜正面与背面均呈现垂直柱状微相结构,而薄膜内部则呈现出不规整的结构,如图 9(a). 采用六甲基二硅氮烷(HMDS)改性的硅基底静态接触角为 87°,薄膜的正面仍然是规整的垂

直柱状结构,且规整性比亲水基底的正面好. 薄膜背面也是垂直柱状结构,如图 8(f),其中不规整的图案可能是由于薄膜转移时受损或杂质所引起. 薄膜内部也是类似的不规整结构,如图 9(b). 对于用全氟三乙基甲硅烷改性的硅基底,其静态接触角为 98.6°. 聚合物薄膜在此基底上不能很好的铺展,发生明显的收缩现象. 薄膜表面的有序

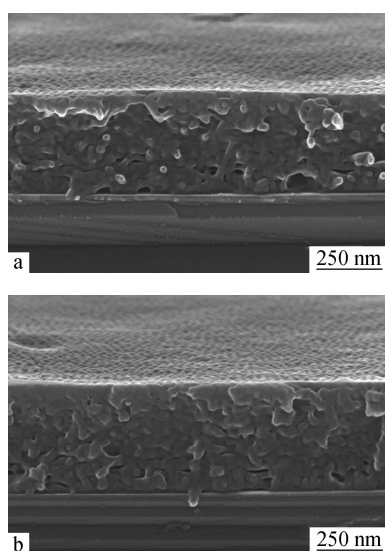


Fig. 9 SEM cross-sectional images of BCP films on silicon wafer with different contact angles: (a) films prepared on silicon substrate with a contact angle of 18.8° and (b) films prepared on silicon substrate with a contact angle of 87°

性受到一定破坏,而薄膜背面主要由平行的微相结构组成.

3 结论

本文采用 ATRP 方法合成了不同分子量且分子量分布较窄的 PS-*b*-PEO 嵌段共聚物. 实验发现,嵌段共聚物的分子组成对薄膜形貌有影响. 当嵌段共聚物中聚苯乙烯嵌段的质量分数为 83% ~ 85% 时,能够形成比较规整的垂直柱状取向结构,且对应聚苯乙烯质量分数较大时相分离周期较小. 气流速度和气流温度对薄膜的表面形貌有所影响,气流速度过小或者过大都不利于形成规整的结构;同样,气流温度过高或者过低时也不利于形成规整的相分离结构. 另外,在接触角小于 90° 的基底上,我们得到了上下表面垂直有序而中间为无序的非对称结构薄膜,这种结构的薄膜有望在选择性分离方面得到应用.

REFERENCES

- Cheng J Y, Ross C A, Smith H I, Thomas E L. *Adv Mater*, 2006, 18(19): 2505 ~ 2521
- Hamley I W. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(15): 1692 ~ 1712
- Lazzari M, López-Quintela M A. *Adv Mater*, 2003, 15(19): 1583 ~ 1594
- Lopes W A, Jaeger H M. *Nature*, 2001, 414(6865): 735 ~ 738
- Qu Gang(屈刚), Jiang Fusong(姜复松), Zhang Shuyan(张姝妍). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (6): 541 ~ 547
- Wang Junjun(王俊珺), Yu Congqing(虞崇庆), Zhang Linxi(章林溪). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (6): 530 ~ 534
- Topham P D, Parnell A J, Hiorns R C. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2011, 49(16): 1131 ~ 1156
- Bates F S. *Science*, 1991, 251(4996): 898 ~ 905
- Darling S B. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(10): 1152 ~ 1204
- Morkved T L, Lu M, Urbas A M, Ehrichs E E, Jaeger H M, Mansky P, Russell T P. *Science*, 1996, 273(5277): 931 ~ 933
- Thurn-Albrecht T, Schotter J, Kästle G A, Emley N, Shibauchi T, Krusin-Elbaum L, Guarini K, Black C T, Tuominen M T, Russell T P. *Science*, 2000, 290(5499): 2126 ~ 2129
- Thurn-Albrecht T, Steiner R, DeRouchey J, Stafford C M, Huang E, Bal M, Tuominen M, Hawker C J, Russell T P. *Adv Mater*, 2000, 12(11): 787 ~ 791
- Thurn-Albrecht T, DeRouchey J, Russell T P, Jaeger H M. *Macromolecules*, 2000, 33(9): 3250 ~ 3253
- Pozzo D C, Walker L M. *Macromolecules*, 2007, 40(16): 5801 ~ 5811
- Angelescu D E, Waller J H, Adamson D H, Deshpande P, Chou S Y, Register R A, Chaikin P M. *Adv Mater*, 2004, 16(19): 1736 ~ 1740
- Huang E, Rockford L, Russell T P, Hawker C J. *Nature*, 1998, 395(6704): 757 ~ 758
- Ouk Kim S, Solak H H, Stoykovich M P, Ferrier N J, de Pablo J J, Nealey P F. *Nature*, 2003, 424(6947): 411 ~ 414
- Zhang X, Yager K G, Fredin N J, Ro H W, Jones R L, Karim A, Douglas J F. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3653 ~ 3660
- Peinemann K V, Abetz V, Simon P F W. *Nat Mater*, 2007, 6(12): 992 ~ 996
- Hu H, Rangou S, Kim M, Gopalan P, Filiz V, Avgeropoulos A, Osuji C O. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 2960 ~ 2970
- Deng Y, Yu T, Wan Y, Shi Y, Meng Y, Gu D, Zhang L, Huang Y, Liu C, Wu X, Zhao D. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(6): 1690 ~ 1697
- Ho R M, Tseng W H, Fan H W, Chiang Y W, Lin C C, Ko B T, Huang B H. *Polymer*, 2005, 46(22): 9362 ~ 9377

Preparation of Oriented PS-*b*-PEO Block Copolymer Membranes by Air-flow Method

Jun-fang Guan, Feng Shan, Xue-min Lu^{*}, Qing-hua Lu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract A new and facile air-flow method was employed to prepare block copolymer membranes with different morphology. PS-*b*-PEO block copolymers were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP). The molecular characteristics of the block copolymers were confirmed by ¹H-NMR, FTIR spectroscopy and gel permeation chromatography (GPC). AFM and SEM were employed to characterize the surface morphology and inner structure of the films. Effects of molecular structure, air-flow velocity, air-flow temperature and substrate affinity on the membrane surface morphology and internal structure were studied. Vertically oriented microphase structure on the top surface of the membrane can be achieved when the PS mass fraction was between 83% and 85%, air-flow temperature was 50 °C and air-flow velocity was 4 m/s. When the liquid film was treated with an air speed outside the range of 3 ~ 5 m/s, no regular structure was observed. Similarly, when the air-flow temperature was too high or too low, no regular structure was observed. Substrates with different contact angles were prepared by chemical modification. Results showed that when the films were prepared on silicon substrates with contact angle less than 90° under appropriate air-flow condition, vertical orientation of cylinder nanochannels formed only in the regions at the top and bottom layers of the block copolymer films while irregular structure appeared in the middle part.

Keywords Air flow method, Block copolymer membrane, Microphase separation

^{*} Corresponding author: Xue-min Lu, E-mail: xueminlu@sjtu.edu.cn