

聚 α -甲基苯乙烯薄膜多孔结构影响因素研究

杨睿懿, 徐嘉靖, 高 聪, 马 霜, 陈素芬, 罗 炫, 方 瑜, 李 波*

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用铸膜液对聚 α -甲基苯乙烯(PAMS)薄膜在高湿度条件下形成多孔结构的影响因素进行了研究。结果表明, PAMS的相对分子质量、PAMS浓度、环境温度/湿度、溶剂挥发性及液膜厚度等因素决定了薄膜表面孔洞的大小及其分布。液膜中水滴的运动是水滴间毛细管作用力和 Bénard-Marangoni 对流共同作用的结果, 这是孔洞形成规则排列的主要驱动力。

关键词:聚 α -甲基苯乙烯; 多孔薄膜; Bénard-Marangoni 对流; 表面张力

中图分类号: O632.13 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931(2015)01-0181-06

doi: 10.7538/yzk.2014.youxian.0004

Formation Factor of Regular Porous Pattern in Poly- α -methylstyrene Film

YANG Rui-zhuang, XU Jia-jing, GAO Cong, MA Shuang,

CHEN Su-fen, LUO Xuan, FANG Yu, LI Bo*

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: Regular poly- α -methylstyrene (PAMS) porous film with macron-sized cells was prepared by casting the solution in the condition with high humidity. In this paper, the effects of the molecular weight of PAMS, PAMS concentration, humidity, temperature, volatile solvents and the thickness of liquid of solution on formation of regular porous pattern in PAMS film were discussed. The results show that these factors significantly affect the pore size and the pore distribution. The capillary force and Bénard-Marangoni convection are main driving forces for the water droplet moving and making pores regular arrangement.

Key words: poly- α -methylstyrene; porous film; Bénard-Marangoni convection; surface tension

高性能的靶丸制备是惯性约束聚变(ICF)研究的关键环节, 中空靶丸结构均匀性、形貌规整度及内外壁表面光洁度对聚变反应有重要影响。降解芯轴技术^[1-2]是制备 ICF 靶用空心微

球的主要技术, 常规使用的芯轴有聚 α -甲基苯乙烯(PAMS)微球, 不但要求其有很好的球形度, 而且要保证球内外壁表面高度光滑, 这是制备出合格燃料容器的前提。陈素芬等^[3-4]在制

收稿日期: 2013-11-05; 修回日期: 2014-01-01

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目(2010A0302015, 2011B0302058)

作者简介: 杨睿懿(1970—), 男, 四川洪雅人, 副研究员, 硕士, 从事低密度多孔材料研究

* 通信作者: 李 波, E-mail: lb6711@163.com

备 PAMS 微球的过程中,对复合液滴同外水相的密度匹配及 PAMS 微球的缺损问题进行了研究,但对制备 PAMS 微球固化过程中表面粗糙度产生原因未进行探讨。由于 PAMS 乳液微封装过程中涉及水/油相密度匹配、界面张力和外流场的共同作用,影响因素较多,为简化研究,本文采用铸膜液制备 PAMS 薄膜,通过改变温度 t 、相对湿度、溶剂种类、PAMS 质量分数 w 、PAMS 相对分子质量 M_w 和液膜厚度 h ,对 PAMS 薄膜表面形貌进行分析,确定引起薄膜表面形貌的主要原因。

采用铸膜液对薄膜表面形貌的研究已有较多文献报道,王志等^[5]认为导致膜表层缺陷孔洞的重要原因是铸膜液的流体力学不稳定性;Franois 研究组^[6]最先报道了嵌段共聚物制备有序蜂巢状多孔高分子薄膜的手段是借助水滴自组装;Peng 等^[7-8]对聚甲基丙烯酸甲酯等均聚物薄膜表面成孔影响因素进行了研究;许颖^[9]以氯仿为溶剂,分析了造成聚砜表面和内部具有蜂窝状孔洞排列的原因。目前,对 PAMS 在高湿度环境下成膜表面形貌影响因素未见系统研究。因此,研究影响 PAMS 薄膜表面多孔结构形成的影响因素及形成机理,对于制备 ICF 中需要的 PAMS 薄膜和微球具有借鉴意义。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

氟苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷,分析纯,天津科密欧公司。PAMS, $M_w = 860\ 000$ 、 $450\ 000$ 和 $280\ 000$,西南科技大学合成; $M_w = 640\ 000$,四川大学合成; $M_w = 15\ 000$,百灵威公司。液膜限位框,自制。

SHH-150S 恒温恒湿培养箱,重庆恒达仪器厂;LEICA 热台偏光显微镜;VEECO 白光干涉仪,WYKO-NT1100 型;微量黏度计 Lovis 2000M/ME,奥地利 Anton Paar。

1.2 实验步骤

分别以氟苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷为溶剂,配制 PAMS 溶液。将载玻片经丙酮超声清洗后烘干,并在上面固定不同厚度 h (分别为 0.25、0.5、0.75 和 1.0 mm) 的限位框备用。根据液膜限位框的高度控制加入高分子液体的体积,铸膜后放入恒温恒湿箱,待液膜固化后取出,对 PAMS 薄膜表面微孔进行测试分析。在制备 PAMS 微球时,主要以密度与水接近的氟苯为溶剂,所以实验中除非说明,均以氟苯作为溶剂。

2 结果和讨论

2.1 PAMS 相对分子质量对薄膜表面形貌的影响

用 M_w 为 15 000、280 000、450 000、640 000 和 860 000 的 PAMS 溶液 ($w = 4\%$, 相对湿度为 85%, $h = 0.5\ \text{mm}$, $t = 25\ ^\circ\text{C}$) 制备的 PAMS 薄膜的表面形貌示于图 1。 M_w 较大的 PAMS 薄膜的孔径较大,微孔尺寸分布范围较宽;而 M_w 太小的 PAMS 薄膜成膜性较差,微孔大小不一且分布欠规则。只有相对分子质量适中的 PAMS ($M_w = 280\ 000$ 和 $450\ 000$),才能形成规则的蜂窝状孔洞,且 $M_w = 280\ 000$ 的 PAMS 薄膜孔洞直径小于 $M_w = 450\ 000$ 的 PAMS 薄膜孔洞直径。主要原因在于:相对分子质量较低的聚合物溶液黏度较低,无法将水滴有效封装,水滴在液膜表面发生聚并,溶剂和水滴挥发后,形成尺寸较大的孔;相对分子质量较高的 PAMS 溶液黏度太大,水滴在完全挥发之前无

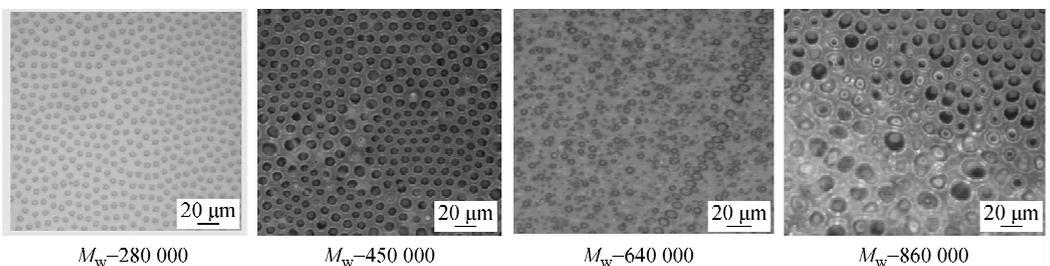


图 1 不同相对分子质量的 PAMS 薄膜的表面形貌

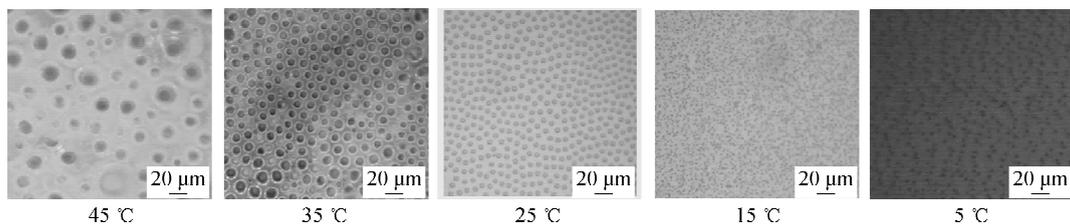
Fig. 1 Optical micrographs of PAMS films with different molecular weights

法沉积到溶液中,且溶液黏度太大影响了溶液中水滴的重排而导致规整度降低;相对分子质量适度的 PAMS 溶液,提供了合适的黏度,既保证了对冷凝水滴的有效封装,又能使水滴在液膜表面移动排列最终形成均匀分布的孔洞。

2.2 温度对薄膜表面形貌的影响

图 2 为不同温度下 PAMS 薄膜的表面形貌。由图 2 可知:温度适中时,薄膜形成孔洞较小,分布规律;温度较高时,孔洞大小不一,排列不规则;温度较低时,形成的孔洞很小且分布不

规则。原因在于:温度较高时,PAMS 溶液的黏度和表面张力均降低,溶剂在 PAMS 溶液表面和内部的扩散速度增加,溶剂挥发速度增加,引起浓度梯度和温度梯度随之增加,由此引发表面张力梯度增加,最终造成更加突出的 Bénard-Marangoni 对流。同时,黏度和表面张力降低,使得液膜流动性和表面润湿/去润湿效应加强,导致水滴在液体表面运动剧烈,造成薄膜成孔的均匀性降低。温度较低时,溶液黏度增加且含水量降低,形成水滴较小而不易聚并,液膜固化后留下不规则的小孔。



$M_w = 280\ 000$, $\omega = 4\%$, $h = 0.5\ \text{mm}$, 相对湿度为 85%

图 2 不同温度下 PAMS 薄膜的表面形貌

Fig. 2 Optical micrographs of PAMS films with different temperatures

2.3 相对湿度对薄膜表面形貌的影响

在不同相对湿度条件下,对制备的 PAMS 薄膜表面形貌进行分析,得出以下结论:1) 相对湿度小于 80% 时,PAMS 固化后不能形成规则的蜂窝状微孔膜,得到透明薄膜,膜表面无明显孔洞;2) 随着相对湿度增大,孔径呈增大趋势,薄膜外观为乳白色;3) 当相对湿度增大到 95% 时,蜂窝状微孔的排列被打乱,孔径大小变得不再均匀。不同相对湿度下平均孔径的变化如图 3 所示,在一定相对湿度范围内,平均孔径与相对湿度大致呈线性关系。

由水蒸气的饱和蒸汽压与露点的关系可知:在本实验关注的温度区间(低于 50 °C)内,随着温度的变化,水的饱和蒸汽压变化并不明显,这意味着温度发生较小的变化,就可使不饱和的水蒸气达到饱和状态而凝结。相对湿度较低时,虽然氟苯的挥发导致溶液表面温度降低,但不能使水蒸气达到露点,溶液表面不会形成小水滴,溶剂挥发完毕,形成透明的、表面无孔的 PAMS 薄膜;相对湿度逐渐增大,水分由空气向溶液表面凝结的速度逐

渐增大,水滴的体积也随之增大,最终孔径的大小取决于沉积液滴的大小。当相对湿度较大(达到 95%)时,凝结到溶液表面的水滴太多,体积也很大,水滴发生互相接触与融合,水滴周围的 PAMS 溶液不能完全将水滴包裹,最终导致了不规则微孔的形成。

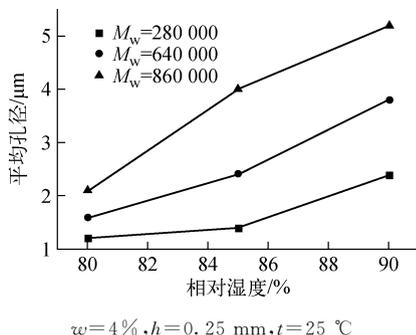


图 3 不同相对湿度下平均孔径的变化

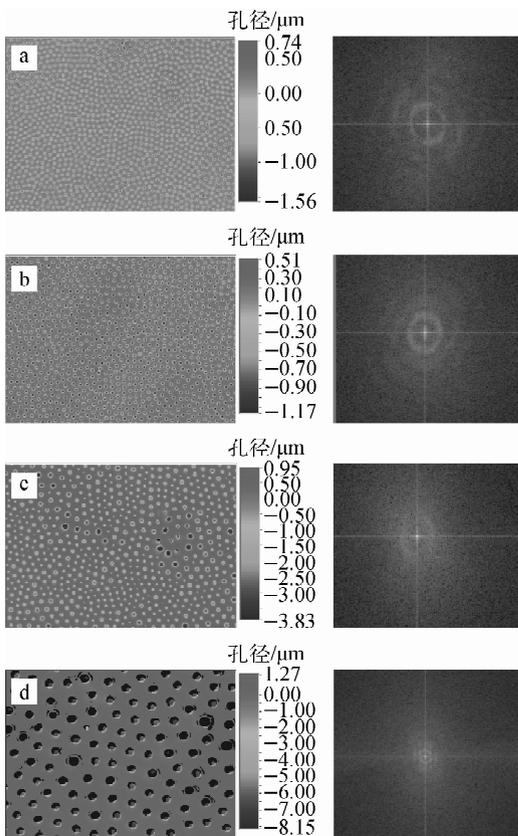
Fig. 3 Correlation between average pore size and relative humidity

2.4 液膜厚度对薄膜表面形貌的影响

图 4 为不同液膜厚度 h 下制备的 PAMS

薄膜的白光干涉二维图像。 h 分别为 0.25、0.5、0.75 和 1.0 mm 时,微孔孔径对应分布于 2.1~2.5、2.5~2.8、2.4~3.1、4.6~5.4 μm 范围;薄膜表面粗糙度 R_a 对应为 182.62、209.74、494.00、636.06 nm。通过白光干涉 3D 图形分析,4 种液膜厚度成膜后形成孔洞最大深度分别对应为 1.2、1.6、3.0、8.2 μm 。液膜越厚,需挥发的溶剂越多,薄膜固化时间延长。水滴在液膜表面凝结聚并的时间增加,导致孔洞直径增加,孔数量减少;液膜较薄时,孔洞直径减小,孔数量增加,孔洞排列得更加有序,这是因为 Bénard-Marangoni 对流起到了主要作用。

薄膜表面孔洞规则排列主要由对流引起。



a— $h=0.25$ mm; b— $h=0.5$ mm;

c— $h=0.75$ mm; d— $h=1.0$ mm

右边为对应图像的快速傅里叶变换处理图形

$w=4\%$, $t=25$ $^{\circ}\text{C}$, $M_w=280\ 000$, 相对湿度为 90%

图4 不同液膜厚度下 PAMS 薄膜的白光干涉二维图像及其 FFT 图

Fig. 4 2D image of interferometric microscope and FFT figure of PAMS films with different liquid thicknesses

对流现象可分为两种类型^[10-12]: Rayleigh-Bénard 对流和 Bénard-Marangoni 对流。当 $h>1.0$ mm 时,主要发生 Rayleigh-Bénard 对流;当 $h<1.0$ mm 时,主要发生 Bénard-Marangoni 对流^[13-14]。其中, Bénard-Marangoni 对流是由温度梯度引起的表面张力梯度驱动引起的,可通过 Marangoni 数(Ma)来评估这种效应的强弱。 Ma 可通过式(1)^[15]进行计算:

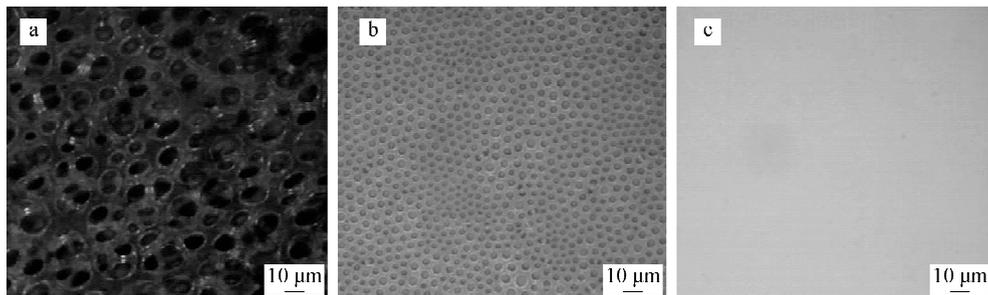
$$Ma_T = -\frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial Z} \frac{h^2}{\mu k} \approx \left| \frac{\partial\sigma}{\partial T} \right| \frac{\Delta T}{\mu k} h \quad (1)$$

式中, σ 、 μ 、 k 和 ΔT 分别为液体的表面张力、黏度、热扩散系数和液体上下层间的温差。通常, Ma_T 大于临界值 Ma_c ($Ma_c \geq 80$ ^[15]) 时发生 Bénard-Marangoni 对流,在溶液表面会形成六角形排列的图案。本研究体系中, $\partial\sigma/\partial T = 10^{-3}$ J/(m²·K), $\mu=9.153$ mPa·s, $k=8.3 \times 10^{-8}$ m²/s, $\Delta T \approx 4$ K, h 分别为 0.25、0.5、0.75 和 1.0 mm, 对应的 Ma_T 约为 5.3×10^3 、 1.0×10^4 、 1.6×10^4 和 2.1×10^4 , 大幅超过了 Ma_c , 会发生 Bénard-Marangoni 对流。薄膜孔洞的三维图像经快速傅里叶变换处理后得到六角形图案。同时, 冷凝的水滴在毛细管力的作用下自组装进行有序排列。

2.5 溶剂挥发性和溶液浓度对薄膜表面形貌的影响

在乳液微封装制备 PAMS 芯轴时,常使用氟苯、甲苯、1,2-二氯乙烷为溶剂,为对比不同挥发性溶剂对 PAMS 薄膜孔洞形态的影响,将 PAMS($M_w=280\ 000$) 分别溶解于 1,2-二氯乙烷、甲苯和三氯甲烷中,对比 PAMS 成膜后微孔形态的差异。图 5 为不同溶剂的 PAMS 溶液成膜后表面孔洞的显微镜照片。

孔洞形态出现的差异,主要受溶剂的物理性质(表 1)及溶剂与水滴的相互作用影响。通常高的蒸汽压和低相对分子质量的物质具有高挥发速率。从表 1 可知:三氯甲烷的挥发性最强,其次为 1,2-二氯乙烷,甲苯和氟苯的挥发性较弱。由于甲苯挥发性较差,液膜表面温度不能下降至水蒸气的露点,所以液膜表面无水滴滴凝结, PAMS 固化后形成了透明薄膜,无微孔出现。以三氯甲烷为溶剂,由于其具有较强的挥发性,导致 PAMS 薄膜表面形成了不规则大孔。1,2-二氯乙烷的挥发性较大,在薄膜表



溶剂: a——三氯甲烷; b——1,2-二氯乙烷; c——甲苯
 $M_w=280\ 000$, $h=0.5\ \text{mm}$, $w=4\%$, $t=20\ ^\circ\text{C}$, 相对湿度为 85%

图 5 不同溶剂中 PAMS 膜的显微镜照片

Fig. 5 Optical micrograph of PAMS film fabricated with different solvents

表 1 溶剂的物理性质(20 °C)

Table 1 Physical properties of used solvents (20 °C)

溶剂	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	表面张力/($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	蒸汽压/kPa	相对分子质量
氟苯	1.025	27.20	0.639	96.11
1,2-二氯乙烷	1.256	32.50	8.264	98.97
甲苯	0.866	28.54	2.911	92.13
三氯甲烷	1.489	27.3	21.13	119.3

面形成了较小微孔。因此,溶剂的挥发性及溶剂的用量也会对孔的大小产生影响。挥发较快的溶剂使溶液表面的温度较低,水滴更易凝结在液膜表面,干燥后易形成不规则大孔。

PAMS 浓度对孔洞大小的影响由式(2)加以说明:

$$p = p^0(T)\phi_s \exp[1 - \phi_s + \chi(1 - \phi_s)^2] \quad (2)$$

式中: p^0 为纯溶剂的饱和蒸汽压; p 为溶液的蒸汽压; ϕ_s 为溶剂的体积分数; χ 为高分子-溶剂相互作用参数(χ 作为溶剂良劣的半定量判据, $\chi < 0.5$,高聚物能溶解在所给的溶剂中, $\chi > 0.5$,高聚物一般不能溶解在所给的溶剂中)。

由式(2)中溶剂体积分数及溶剂品质对溶剂饱和蒸汽压的影响可知:随着溶液浓度增大,溶剂的蒸汽压会减小,挥发速度变慢。溶剂的挥发会导致溶液表面温度降低,溶剂挥发速度较慢的溶液表面温度相对会高些,反之亦然。光散射实验证实,表面温度的降低会使潮湿空气中的水凝结到溶液表面,这是一快速成核的过程;接着水滴会继续吸收空气中的水分,缓慢长大,这是一慢速生长的过程。另外,随着溶液浓度增大,造成黏度增大,使得水滴在溶液表面

运动困难。溶剂的用量增大会延长溶剂的挥发时间,延长水滴的生长过程,使水滴的直径增大。

3 结论

PAMS 的相对分子质量、环境温度、湿度、液膜厚度、溶剂挥发性是影响高分子表面孔洞形貌的主要因素。孔径可在 $1 \sim 10\ \mu\text{m}$ 范围内变化;PAMS 薄膜孔洞大小随湿度及液膜厚度的增加而增大。溶剂挥发性大小是否合适,对成膜表面孔径大小及规则起到重要作用。在充分了解 PAMS 在成膜过程中形成孔洞的原因后,对于 PAMS 薄膜制备和 PAMS 微球制备给出以下建议:

1) PAMS 微球在从高分子凝胶薄膜阶段到塑性高分子薄膜阶段,应有效降低温度及溶剂的扩散速度,减小油/水界面的扰动,从而获得光滑表面;

2) 在保证油相和水相密度匹配的前提下,选用扩散系数和挥发性更小的有机溶剂或复合溶剂,将有利于控制油/水界面的微流动,确保获得光洁度高的微球;

3) PAMS 的相对分子质量及溶液浓度要适中,提供合适的黏度和表面张力;

4) 在室温条件下,保持低温和低湿度,对于制备高质量的 PAMS 薄膜尤为重要。

总之,采用乳液微封装技术制备 PAMS 空心微球这一过程较复杂,需综合考虑各相关因素,后续工作应关注油/水界面的性质,同时对油相流变性及表面活性剂对乳液的影响等方面开展研究。

参考文献:

- [1] LETTS S A, FEARON E M, BUCKLEY S R, et al. Fabrication of polymer shells using a depolymerizable mandrel[J]. *Fusion Technology*, 1995, 28(5): 1 797-1 801.
- [2] McQUILLAN B W, NIKROO A, STEINMAN D A, et al. The PAMS/GDP process for production of ICF target mandrel[J]. *Fusion Technology*, 1997, 31(4): 381-384.
- [3] 陈素芬,苏琳,刘一杨,等. 聚 α -甲基苯乙烯微球固化过程中的密度匹配[J]. *强激光与粒子束*, 2012,24(7):1 561-1 565.
CHEN Sufen, SU Lin, LIU Yiyang, et al. Density match during fabrication process of poly (α -methylstyrene) mandrels by microencapsulation [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012, 24(7): 1 561-1 565(in Chinese).
- [4] 陈素芬,李波,刘一杨,等. 聚 α -甲基苯乙烯空心微球制备过程中的缺损研究[J]. *强激光与粒子束*, 2012,24(1):89-92.
CHEN Sufen, LI Bo, LIU Yiyang, et al. Investigation of defects on PAMS microspheres fabricated with microencapsulation method[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012, 24(1): 89-92(in Chinese).
- [5] 王志,王世昌. 铸膜液流体力学特性与膜形态结构[J]. *化工学报*, 1995,46(4):471-479.
WANG Zhi, WANG Shichang. Hydrodynamic characteristics of film casting to form membrane and membrane morphology[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 1995, 46 (4): 471-479(in Chinese).
- [6] WIDAWSKI G, RAWISO B, FRANOIS B. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films[J]. *Nature*, 1994, 369: 387-389.
- [7] PENG J, HAN Y, FU J, et al. Formation of regular hole pattern in polymer films[J]. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(1): 125-130.
- [8] PENG J, HAN Y, YANG Y, et al. The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating[J]. *Polymer*, 2004, 45(2): 447-452.
- [9] 许颖. 聚酰胺类微孔膜的制备、结构控制与应用[D]. 杭州:浙江大学材料与化学工程学院, 2006.
- [10] KARTHAUS O, CIEREN X, SHIMOMURA M, et al. Water-assisted formation of micrometer-size honeycomb patterns of polymers[J]. *Langmuir*, 2000, 16(15): 6 071-6 076.
- [11] MAILLARD M, MOTTE L, NGO A T, et al. Rings and hexagons made of nanocrystals: A Marangoni effect[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104 (50): 11 871-11 877.
- [12] STOWELL C, KORGEL B A. Self-assembled honeycomb networks of gold nanocrystals[J]. *Nano Lett*, 2001, 1(11): 595-600.
- [13] AUBETERRE A D, SILVA R D, AGUILERA M E. Experimental study on Marangoni effect induced by heat and mass transfer[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2005, 32(5): 677-684.
- [14] LI M, XU S, KUMACHEVA E. Convection in polymeric fluids subjected to vertical temperature gradients[J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (13): 4 972-4 978.
- [15] PEARSON J R A. On convective cells induced by surface tension gradients[J]. *J Fluid Mech*, 1958, 4(5): 489-500.