

玻璃基板作用下高分子共混物薄膜相形态发展过程*

宗 骥 李 治 方 健 孔祥明 谢续明**

(清华大学化工系高分子研究所 材料院教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 研究了玻璃基板作用下极性高聚物为低组分的共混物薄膜在退火条件下相形态的发展过程. 选用聚苯乙烯(PS)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与聚苯乙烯(PS)/聚 ϵ -己内酯(PCL)两个体系, 在玻璃基板上 Spin-Coating 成膜后退火. 由于共混物薄膜中极性相对较大的高聚物组分(PMMA 和 PCL)相对于极性较小的 PS 组分对玻璃基板具有更好的润湿性, 所以在上述的两个共混薄膜体系中其相形态分别显示 PMMA 和 PCL 在低组分比例下最终发展成为连续相. 利用扫描电镜以及元素分析很好地验证了以上的结论, 并且对其机理进行了解释. 此外, 改变 PS 的分子量与 PCL 共混, 研究了组分粘度对薄膜相形态发展的影响. 结果表明, PS 组分粘度越大, 共混物薄膜相结构发展速度越慢.

关键词 高分子共混物, 基板, 薄膜, 润湿性

过去的几十年中, 两组分聚合物共混物本体中相形态、相分离等方面的研究已经取得了极大的进展. 但是高分子共混物薄膜, 尤其是超薄膜由于基板界面的影响会导致其相形态、相容性及相分离动力学与本体产生显著不同, 这一点逐渐引起了越来越多研究者的兴趣. 许多先前的研究关注聚合物熔体的分层现象. 在薄膜中由于基板界面的存在也同样会使多组分共混物分层, 产生浸润层或趋向表面的相分离. 另外许多关于反浸润现象的研究表明, 表面场的存在也可以诱导表面层破裂. Steiner 等^[1] 观察了两种不互容的聚合物组成的双层膜其平衡过程中存在侧向微区的形成. 通过使用 Forward Recoil Spectrometry 和光学显微镜, Krausch 等^[2] 在预先图案化的基板上研究了 PS 和部分溴代聚苯乙烯(PS)的侧向分层. 对于三嵌段共聚物, Mayes 等^[3] 观察了 Spin-Coating 之后的微相分离. 最近, Affrossman 等^[4] 和 Tanaka 等^[5] 通过原子力显微镜研究了由甲苯溶液 Spin-Coating 所得的不相容的两组分聚合物薄膜的微区相形态. 他们发现伴随侧向微区的形成产生了明显的拓扑结构. 我们先前的研究也发现^[6-7], 在不同的基板介质上共混物薄膜发生相逆转的组分比将会不同: 在极性的基板介质(玻璃)上成膜, 相逆转将发生在极性高聚物(PMMA)组分含量多的地方; 在非极性的基板介质(PP)上成膜, 相逆转将发生

在非极性高聚物(PS)含量多的地方.

薄膜条件下, 由于基板的强作用, 对于聚合物复杂体系, 有很多新现象正被不断发现, 这些现象区别于通常在本体中的情况. 但是依然存在许多的概念不清与尚需探索的机理问题. 因此, 深入研究基板与共混物之间的相互作用, 认清薄膜中聚合物分子在基板作用及维数受限条件下的动力学行为极其重要. 这对于薄膜材料在结构材料和表面及光电子功能材料领域的应用具有重要价值. 本文选用聚苯乙烯(PS)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与聚苯乙烯(PS)/聚 ϵ -己内酯(PCL)两个体系, 在玻璃基板上 Spin-Coating 成膜后退火. 研究退火过程中, 玻璃基板作用下极性高聚物为低组分的共混薄膜相形态发展过程. 另外通过改变 PS 的分子量与 PCL 共混, 研究组分粘度对薄膜相形态发展的影响.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯乙烯 PS, PS666D, $M_w = 219,650$ g/mol, $M_w/M_n = 2.56$, $[\eta] = 85$ g/mL, 燕山石化公司; 聚苯乙烯 PS, $M_w = 250,000$ g/mol, $[\eta] = 107$ g/mL, ACROSORGANICS; 聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA, T111-B26, $M_w = 95,920$ g/mol, $M_w/M_n = 1.76$, 日本

* 2002-04-11 收稿, 2002-06-01 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20174022)和重大研究计划“理论物理学及其交叉科学若干前沿问题”子课题(项目号 90103035)资助; ** 通讯联系人

旭株式会社;聚 ϵ -己内酯 PCL, $M_w = \sim 40000$ g/mol, 日本阳光纯药化学株式会社。

1.2 样品制备

将 PMMA (PCL) 和 PS 溶于共溶剂四氢呋喃 (THF), 配制浓度为 1 g/50 mL 的溶液, 使共混物中 PMMA (PCL) 和 PS 的质量比从 10/90 到 90/10 逐渐变化, 利用 KW-4A 型高速匀胶机在玻璃基板上制膜, 膜厚约为 350 nm。

1.3 相形态观察

利用 Olympus BH-2 型相差显微镜观察薄膜相形态, 将薄膜退火热处理 (PS/PMMA 薄膜退火温度为 $(220 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、PS/PCL 薄膜退火温度为 $(190 \pm 1)^\circ\text{C}$ 并于一定时间将其取出快速冷却, 观察并拍照。

1.4 元素分析

将共混物薄膜真空喷镀一层厚约 10 nm 的金属铝膜, 采用带有元素分析的场发射扫描电子显微镜 (JSM-6301F) 对薄膜的表面相形态和表面组

成进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PS/PMMA 体系薄膜相形态发展过程的研究

图 1 为 PS/PMMA = 7:3 的共混物薄膜在 $(220 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下的相形态发展过程, 最初没有明显的相分离 (图 1a); 退火后, 出现黑白差别 (图 1b), 表明有相分离发生, 进而在黑色的连续相中可以看到白色的分散相产生; 继续退火, 发现白色的小颗粒遍布于整个膜上, 而且尺寸也有所增大; 随后白色小颗粒的数量并未显著增加, 而它们的尺度迅速增大 (图 1c); 随着时间的增长, 白色颗粒逐渐连接成白色的网状结构 (图 1d), 同时黑色的相也由于白色相的生长而被挤成相应的网状, 这些黑色相的网状结构继续粗化结合成新的分散相, 而以前为分散相的白相此时变为连续相 (图 1e); 最后新的分散相——黑相逐渐粗化长大 (图 1f)。

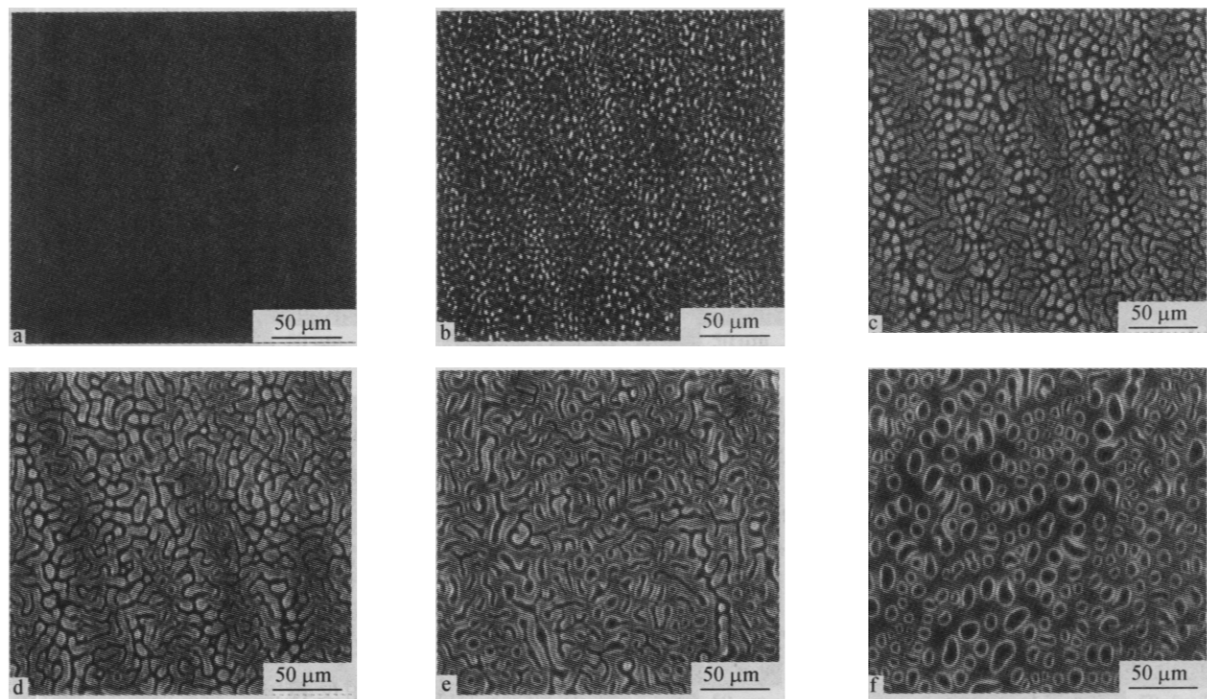


Fig. 1 Micrographs of the phase morphologies of PS/PMMA (7:3) blend film on glass substrate annealed at $(220 \pm 1)^\circ\text{C}$
The annealing times: a) 0 min, b) 5 min, c) 17 min, d) 22 min, e) 32 min, f) 60 min

为了确定图 1 中提到的黑相与白相的主要成分, 我们采用带有元素分析的场发射扫描电子显微镜 (FSEM) 对 PS:PMMA = 7:3 共混物薄膜的表面相形态和表面组成进行了观测及分析, 结果如图 2 及图 3 所示。

图 2 和图 3 分别是 PS:PMMA = 7:3 薄膜退火

初期和最终相形态的 SEM 照片及元素分析结果。由于 PMMA 中含有氧元素而 PS 中不含氧元素, 因此可以利用线扫描技术分析其各微区中的碳 (C)、氧 (O) 元素含量, 来确定分散相及连续相的组成。谱图的纵坐标为含碳或含氧量, 横坐标与 SEM 图中直线相对应, 表示距离。

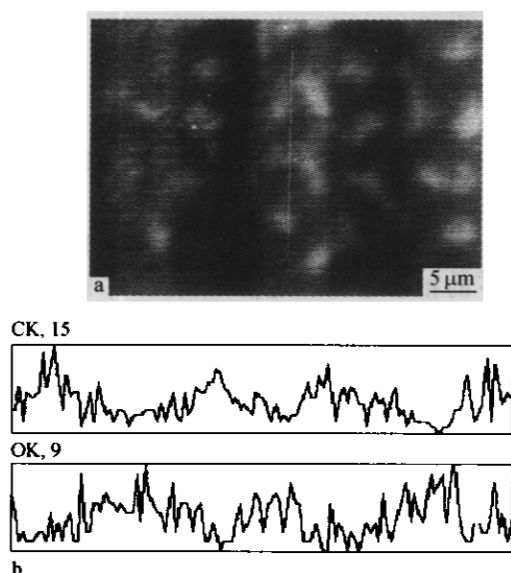


Fig. 2 (a) The SEM micrograph of the phase structure corresponding to Fig. 1b; (b) Spectra of the elementary analysis along the line in the Fig. 2a from the top down.

The upper is C spectrum and the lower is O spectrum.

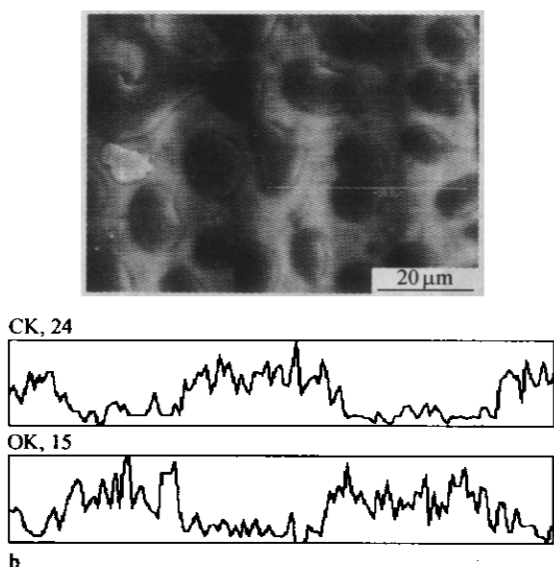


Fig. 3 (a) SEM micrograph of phase structure corresponding to Fig. 1f; (b) Spectra of the elementary analysis along the line in the Fig. 3a from left to right

The upper is C spectrum and the lower is O spectrum.

薄膜退火初期,相差显微镜下看到的是白色的分散相分布于黑色的连续相中(图 1b),对应的 SEM 照片(图 2a)和元素分析结果(图 2b)表明,当扫描线经过照片上的连续相(黑相)时,谱图中 C 的峰很强,说明此时含 C 量很高,而含 O 量很低;当扫描线经过照片上的分散相(白相)时,谱图中 O 的峰明显升高,而 C 的峰显著降低.这就说明此

时的黑色连续相是 PS 的富集相,而白色分散相是 PMMA 的富集相.

薄膜的最终相形态(图 3a)为黑色的分散相分布于白色的连续相中,利用线扫描元素分析(图 3b),发现当扫描线经过照片上的分散相(黑相)时,谱图中明显出现 C 的峰,而此时 O 的含量很低;当扫描线经过照片上的连续相(白相)时,谱图中 O 元素的含量明显升高,而 C 元素的含量显著降低.这就说明此时 PMMA 的富集相已经成为白色连续相,而黑色的 PS 的富集相是分散相.谱图 2(b)中有少部分位置显示 C、O 元素含量都很高,这是由于在退火初期,两种聚合物的相分离并不完全,在某些位置 PMMA 和 PS 还存在着一定程度的混杂.而谱图 3(b)中并未发现图 2(b)中 C、O 元素含量都很高的情况,分析认为由于两种聚合物不相容,在长时间退火后,PS 和 PMMA 逐渐分离完全,基本上已不存在两种聚合物相互混杂的情况.

通过实验,我们发现了以下的规律,无论 PMMA 在共混物中是多组分或少组分,只要在玻璃基板条件下,PMMA:PS = 3:7 ~ 7:3 范围内,体系都具有相似的相形态发展过程,即 PMMA 总能演化为连续相.

而 PMMA:PS = 1:9 ~ 2:8 时,退火过程中只能看到少量的白色微区生长缓慢.PMMA:PS = 8:2 ~ 9:1 时,相形态发展不明显.

对于以上规律,可以解释为 PMMA:PS = 3:7 ~ 7:3 时,虽然受组分比影响,退火初期相形态略有不同,但是由于极性相对较大组分对玻璃基板良好的润湿性,最终 PMMA 会向玻璃基板界面析出,相互连接铺展,发展成为连续相.

PMMA:PS = 1:9 ~ 2:8 时,由于极性相对较大组分 PMMA 的量太少,无法在玻璃基板界面大量铺展连成一体,同时也不能有效的将 PS 组分拱起,因此不能发生相反转.

PMMA:PS = 8:2 ~ 9:1 时,由于极性相对较大组分 PMMA 所占比例较大,已经完全铺展于基板表面,而 PS 只是很少量的分布于其中,因此相形态发展并不明显.

通过如上实验,我们分析 PS/PMMA = 7:3 薄膜相形态发展的机理是,首先,由于溶剂快速挥发成膜,因此薄膜初始相分离不明显.样品退火初期,由于两组分不互容,PMMA 富集相成粒子状开始析出;由于 PMMA 比 PS 对玻璃基板具有更强的

润湿性,为降低共混物和玻璃基板之间的界面张力,导致 PMMA 微区在界面张力的作用下向玻璃基板界面上富集.进一步退火,PMMA 微区在玻璃基板界面上不断聚集长大,最终在基板界面上铺展,同时将 PS 拱起.而为了降低表面能 PS 微区最终会凝聚成球状.最后,形成了如图 4 所示的结构,在基板界面是一层 PMMA 富集相,而在 PMMA 铺展相的上方浮着球状的 PS 微区.

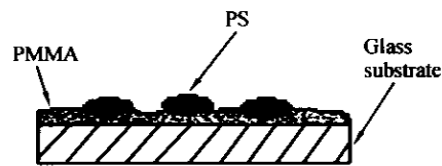


Fig.4 Scheme of the longitudinal section of the final phase structure of PS/PMMA = 7:3 blend film

2.2 PS/PCL 体系薄膜相形态发展过程的研究

在对 PS/PMMA 薄膜体系的研究中发现,在退

火过程中,低组分在共混物中可以演变成为连续相,结构发生相反转这样一个事实.由此我们得出结论,基板的作用对于共混物薄膜的最终相形态形成有着重要影响,组分对于基板的润湿性的强弱可以决定组分在薄膜中成为分散相或连续相,而在一定范围内与组分的比例无关.为了验证这一规律的普适性,我们还研究了 PS/PCL 薄膜体系,作为对以上观点的一个佐证.

通过实验,我们发现 PS/PCL 体系薄膜的相形态发展过程与 PS/PMMA 体系相类似.如图 5 所示,共混物薄膜的连续相与分散相退火初期基本上是由组分共混比例来决定的,即在 PCL 为低组分时,PCL 为分散相而 PS 为连续相.但是在退火的过程中,由于 PCL 与玻璃基板有很好的润湿性,导致 PCL 很快在玻璃基板表面铺展开,同时将 PS 相拱起.最终 PCL 形成一层浸润薄膜,而 PS 相“浮”在其上面,由于表面张力的作用,PS 相最终收缩凝聚成球状.

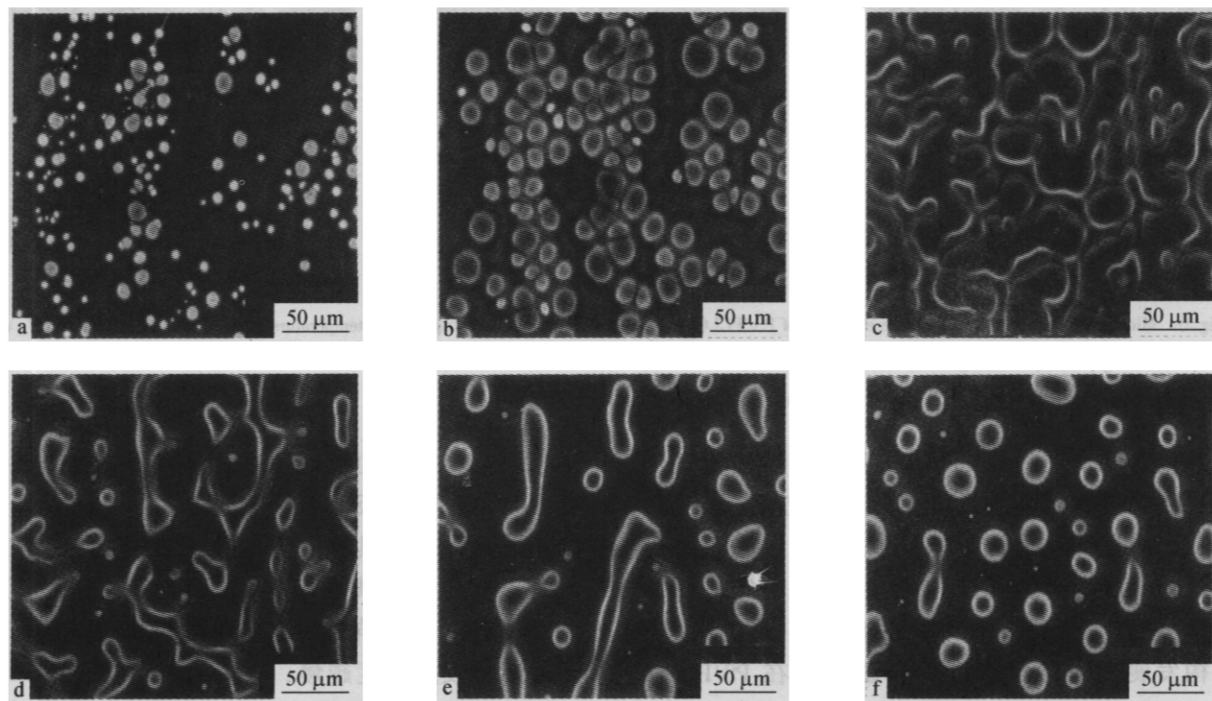


Fig.5 Micrographs of the phase morphologies of PS/PCL(7:3) blend film on glass substrate annealed at $(190 \pm 1)^\circ\text{C}$. Here the M_w of PS is 219650 g/mol, $[\eta] = 85 \text{ g/mL}$. The annealing times: a) 4 min, b) 6 min, c) 10.5 min, d) 11.5 min, e) 16 min, f) 20 min

对于 PS/PCL 体系的其它比例,同样也进行了退火热处理,实验结果与在 PS/PMMA 体系中得到的规律相一致.

对于 PS/PCL 体系的研究,充分证明了我们在 PS/PMMA 体系中提出的观点——即组分对于基

板的润湿性的强弱可以决定组分在薄膜中成为分散相或连续相,而在一定范围内与组分的比例无关,这一现象不是 PS/PMMA 体系的特殊现象,而具有普适性.

2.3 组分粘度对于共混物薄膜相形态发展的影响

研究表明,溶剂挥发成膜过程中,两组分间相容性、粘度、表面张力、溶剂挥发速度、溶液浓度等都对薄膜相形态有很大的影响.本实验通过选用不同分子量的 PS 与 PCL 共混,探讨了组分粘度对相形态发展的影响.

图 6 中 PS 的特性粘度为 $[\eta] = 107 \text{ g/mL}$,与图 5 对比发现相形态发展过程中的形态变化与 PS 的特性粘度为 $[\eta] = 85 \text{ g/mL}$ 时基本相同,但是

相形态发展速度明显减慢,达到相形态完全反转的时间由原来的 20 min 变为了 90 min.认为这主要是由于 PS 的粘度增大,致使 PCL 相互碰撞聚集以及向基板富集的速度减慢,正如图 6 中所示,在 PCL 逐渐铺展的过程中,有许多小的白色颗粒尺寸增长缓慢,和图 5 的结果有所不同.表明组分粘度对分子的扩散,以至共混物薄膜相形态发展速度有很大的影响.

综上所述,(1) 通过对 PS/PMMA 共混物薄膜

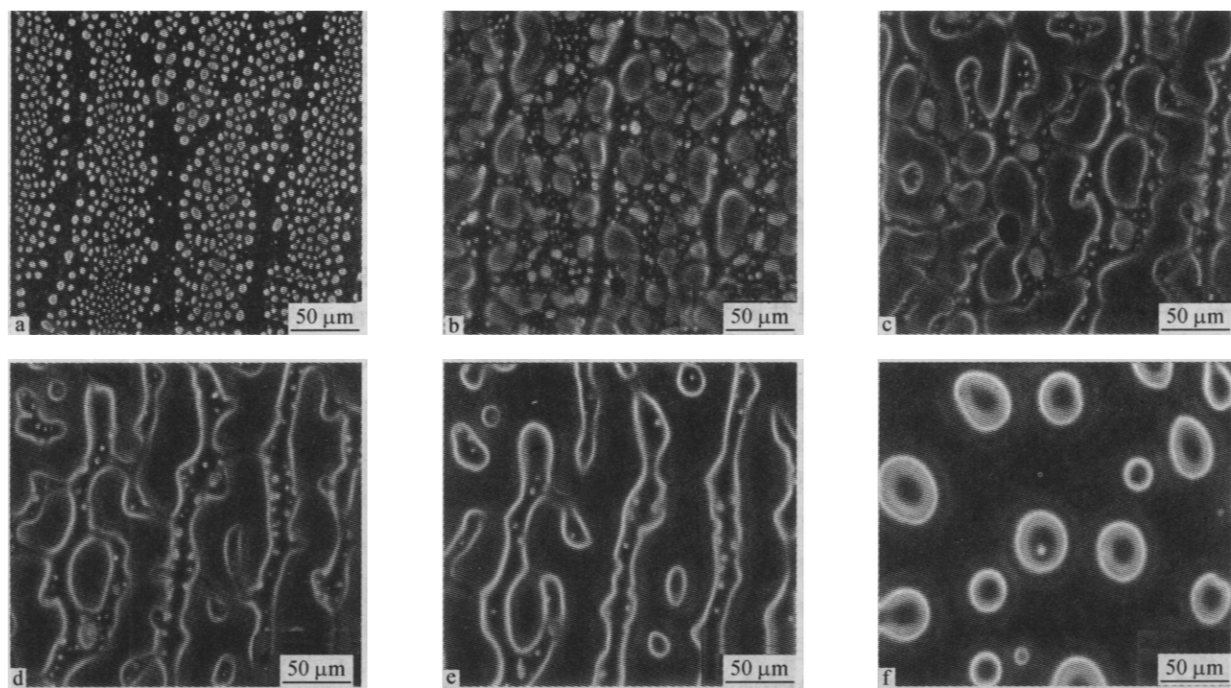


Fig. 6 Micrographs of the phase structure evolution of PS/PCL(7:3) blend film on glass substrate at the temperature of $(190 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Here the M_w of PS is 250000 g/mol, $[\eta] = 107 \text{ g/mL}$.

The annealing times: a) 0 min, b) 13 min, c) 30 min, d) 35 min, e) 45 min, f) 90 min

体系相形态发展过程的研究,我们发现基板的作用对于共混物薄膜的最终相形态形成有着重要影响,组分对于基板的润湿性的强弱可以决定组分在薄膜中成为分散相或连续相,而在一定范围内与组分的比例无关;(2) 对 PS/PCL 共混物薄膜相结构发展过程的研究进一步证明了在 PS/PMMA

体系研究中得到的结论——共混物薄膜中低组分高聚物由于在基板上更好的润湿性而发展成为连续相的这种现象具有一定的普遍性;(3) 改变 PS 的分子量与 PCL 共混,发现组分粘度对薄膜相形态发展有重要影响. PS 组分粘度越大,共混物薄膜相结构发展速度越慢.

REFERENCES

- Steiner U, Klein J, Fetters L J. *Phys Rev Lett*, 1994, 72 (10): 1498 ~ 1501
- Krausch G, Kramer E J, Rafailovich M H, Sokolov J. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(20): 2655 ~ 2657
- Mayes A M, Russell T P, Bassereau P, Baker S M, Smith G S. *Macromolecules*, 1994, 27(3): 749 ~ 755
- Affrossman S, Henn G, O'Neil S A, Pethrick R A, Stamm M. *Macromolecules*, 1996, 29(16): 5010 ~ 5016
- Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T. *Macromolecules*, 1996, 29(9): 3232 ~ 3239
- Xie Xuming(谢续明), Kong Xiangming(孔祥明), Xiao Tianjing(肖天晶), Yang Yong(杨勇), Gao Ning(高宁), Akihiko Tanioka. *J Colloid & Interface Sci*, 2001, 234(1): 24 ~ 27
- Fang Jian(方健), Kong Xiangming(孔祥明), Guo Baohua(郭宝华), Hu Ping(胡平), Xie Xuming(谢续明). *Chem J Chinese Universities* (高等学

INFLUENCE OF GLASS SUBSTRATE ON THE EVOLUTION OF PHASE MORPHOLOGY IN IMMISCIBLE POLYMER BLEND THIN FILMS

ZONG Qi, LI Zhi, FANG Jian, KONG Xiangming, XIE Xuming

(*Advanced Materials Laboratory, Institute of Polymer Science & Engineering,*

Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Two blend systems of polystyrene/poly (methyl methacrylate) (PS/PMMA) and polystyrene/poly (ϵ -caprolactone) (PS/PCL) were studied by using their thin films prepared on a glass substrate by spin-coating from THF respectively. Phase contrast microscopy and scanning electron microscopy (SEM) combined with elementary analysis were used to obtain information on the morphology in these thin films after heat treatment. It was found that PMMA-rich and PCL-rich phases were always continuous in thin films of either blends, even though the PMMA and PCL were the minor component in their blends. This should result from the better wetting abilities of PMMA and PCL on the glass substrate than PS in the blends. The spreading of PMMA or PCL phase in the blends on glass substrate during annealing induced the above results. The function of viscosity of the blend in the evolution of phase structure was also concerned via changing the molecular weight of PS component in the PS/PCL blend thin films.

Key words Polymer blend, Substrate, Thin film, Wetting ability