

基板界面对 PS/PMMA 溶液共混物溶剂挥发成膜相结构的影响*

孔祥明** 谢续明

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程研究院 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 研究了 PS/PMMA 的共混物溶液溶剂蒸发成膜时的基板界面效应.利用扫描电子显微镜(SEM)研究了 PS/PMMA(5/5)(W/W)/THF 高分子共混物溶液在不同基板上通过溶剂挥发成膜的相形态结构.通过 FTIR 及 ATR-FTIR 检测了共混物薄膜及其表面的共混组成.研究表明,成膜基板对高分子共混物溶液成膜后的相形态有很重要的影响.控制共混物溶液体系成膜过程中的动力学因素,可以调控出所设想的各种复杂的相结构形态.

关键词 PS/PMMA, 基板界面, 相形态, 梯度结构

高分子共混体系中的界面、表面效应引起了越来越多研究者的兴趣.基板界面作用对其附近一定区域内共混体系的热力学、动力学行为产生很大的影响. Walheim, Itau 等研究了 Spin-casting 方法制得的 PS/PMMA 薄膜的相形态^[1].发现基板表面能及两组份在溶剂中的溶解性对薄膜相形态及表面结构有强烈的影响.他们认为薄膜相形态自组织结构是组份对基板的选择性沉积和相分离过程共同作用导致.这样得到的结构远远不是热力学平衡状态,退火后相形态可以产生很大的变化.他们也研究了不相容的两组份聚合物在不同基板表面上的结构发展过程^[2].结果表明, Polystyrene (PS)/polyvinylpyridine(PVP)共混物在 Au 表面制得的薄膜形成一种双层的结构,极性较大的 PVP 层邻近 Au 表面,而 PS 组分富集在与空气接触的表面;但是在非极性的自组装表面(Self-assembled monolayer SAM),并没有某一组份的优先析出现象发生,而是形成了双连续结构. Kano 等利用 ATR-FTIR 及 XPS(X 射线电子能谱)等方法研究了丙烯酸类共聚物和含氟类共聚物共混物中的表面偏析现象^[3-5].将 P(2EHA-AA-VAC)/P-(VDF-HFA) (50/50)的 THF 溶液涂覆于 PET 膜上成膜.分析结果表明,P(VDF-HFA)向样品与空气接触的表面偏析.他们认为当共混物不相容组份间表面张力相差很大时,就会发生表面偏析的现象.

本课题组先前的研究表明^[6-13],一定条件下,

共混物与基板界面间的相互作用会大大加速共混体系中分散相的相粗化凝聚过程.并导致一定退火条件下,分散相粒子自组织形成粒径、含量从共混样品中心到表面逐渐增大的梯度分布结构.最近的研究进一步发现^[14],高分子共混物溶液成膜时,随成膜基板的不同,形成共混物膜的相结构有很大的不同.其中一重要结果就是两相的相反转点随所用基板的变化而漂移.由此可见,基板作用对高分子共混物溶液体系自组织结构有很重要的影响.

本文利用扫描电子显微镜(SEM)研究了 PS/PMMA(5/5)(W/W)/THF 高分子共混物溶液在不同基板上通过溶剂挥发成膜的相形态结构.通过 FTIR 及 ATR-FTIR 检测了共混物薄膜及其表面的共混组成.溶剂挥发成膜时,两组分间相容性、粘度、表面张力、溶剂挥发速度、溶液浓度等对膜结构都会有很重要的影响.本文重点讨论了成膜过程中的基板界面效应.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯乙烯 PS, PS666D, $M_n = 85800$ g/mol, $M_w/M_n = 2.56$,燕山石化公司生产.聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA, T111-B26, $M_n = 54500$ g/mol, $M_w/M_n = 1.76$,日本旭化成株式会社生产.

* 2002-04-03 收稿, 2002-06-19 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20174022); ** 通讯联系人

1.2 制样

PS/PMMA(5/5)共溶于四氢呋喃(THF),配成浓度为 1 g/20 mL 的溶液,分别置于用不同基材制成的容器中(如 glass, PET, PTFE, PP),30℃下极缓慢蒸发溶剂.溶剂蒸干后得到共混物薄膜.通过控制加入溶液的量,可以得到不同厚度的共混物薄膜,从而研究成膜快慢对薄膜形态的影响;也可控制蒸发时的蒸发面积来控制溶剂蒸发速度.样片 30℃下真空干燥 2 天以去除残余溶剂,待分析.

1.3 测试

用 Nicolet560 的 FTIR 分析仪检测 PS/PMMA/THF 共混物溶液分层后上下层的组成.用扫描电镜 JSM-6301F 分别观察所得共混物样片上下表面

形态,并分析其各微区的 C、O 元素组成.用 Nicolet560 型配有 KRS-5 全反射附件的 FTIR 分析仪,ATR-FTIR 法检测共混物样片上下表面的组成.

2 结果与讨论

不相容的两种高分子的共混物溶液,随着溶剂的蒸发,体系会由均一溶液逐渐发生相分离.这个过程中,相结构的组织行为及最终得到的共混物样品相形态取决于两个因素:溶剂的蒸发速率及两种高分子的分相速率(链的迁移运动速率).控制两者的相对大小,应该可以得到多种相形态的共混物,如均匀的相分离结构,梯度结构及分层结构.示意如图 1.

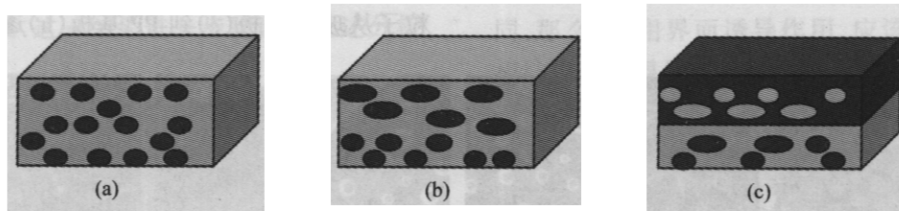


Fig. 1 The schematic diagram of the different phase morphologies of the lamella prepared by evaporating the solvent from polymer blend solution

a) Homogenous domain structure; b) Gradient phase separation structure; c) Layer structure

2.1 PS/PMMA/THF 溶液溶剂缓慢蒸发过程中组分的迁移富集

制备浓度为 1 g/20 mL 的 PS/PMMA/THF 均一溶液,在玻璃容器中于室温下极缓慢蒸发溶剂.随着溶剂的蒸发,当体系浓度增大为 1 g/9 mL 时,体系由均一透明的溶液变为浑浊,最后分成上下两层.溶剂继续蒸发,体系相分离继续进行,直到粘度很大时,相结构冻结.对分层溶液上下层分别做红外分析.图 2 是 PS/PMMA/THF 溶液室温下缓慢蒸发溶剂 340 h 后,溶液上下两层的红外谱图.图中 1732 cm^{-1} 附近的峰为 PMMA 中 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰,而 700 cm^{-1} 附近为 PS 中苯环特征峰.由图 2 可见,对于上层溶液是 PS 组分富集溶液,而下层溶液则是 PMMA 组分富集溶液.

图 3 和图 4 分别是 PS/PMMA/THF 溶液室温下缓慢蒸发溶剂,溶液分层后,不同蒸发时间通过红外检测上下层溶液的组成谱图.从图中可以看出,随着溶剂的蒸发,上层溶液中 PS 组分的含量不断增大,而下层溶液中则是 PMMA 组分不断富集.此结果可以帮助理解共混物溶液溶剂蒸发过程中各组分的迁移过程,从而理解形成最终相结构的机理.

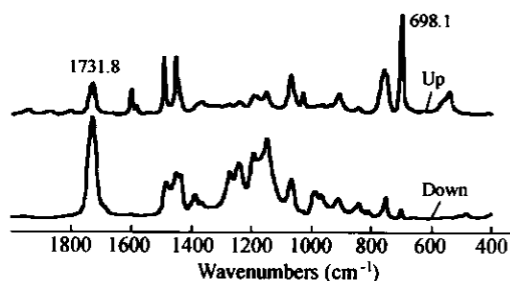


Fig. 2 FTIR spectra of PS/PMMA of the up layer and the down layer in PS/PMMA/THF solution

The upper spectrum corresponds to the up layer, the lower spectrum corresponds to the down layer

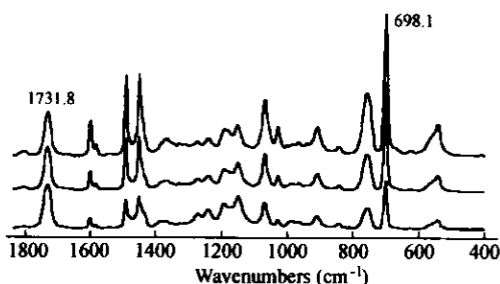


Fig. 3 FTIR spectra of PS/PMMA of the up layer in PS/PMMA/THF solution at different time

From below to above: 220 h, 260 h, 340 h

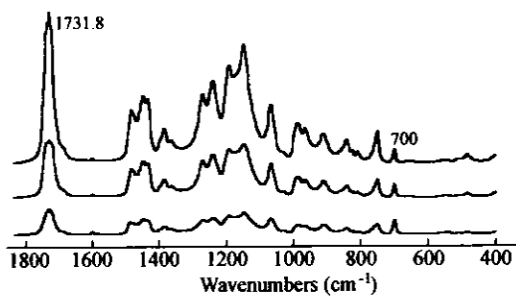


Fig. 4 FTIR spectra of PS/PMMA of the down layer in PS/PMMA/THF solution at different time
From below to above: 220 h, 260 h, 340 h

2.2 不同基板上形成 PS/PMMA 共混物薄膜的相结构

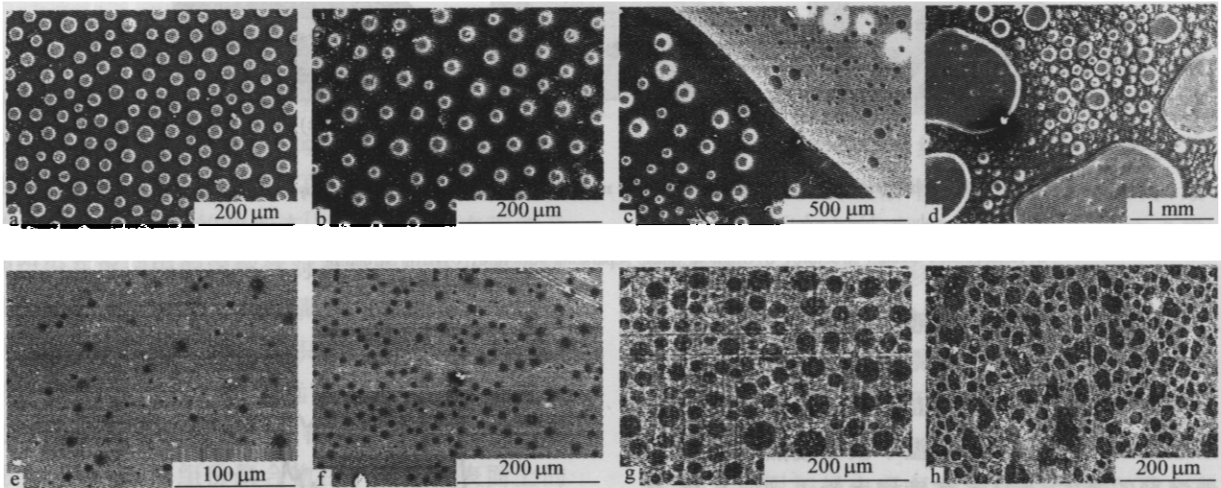


Fig. 5 SEM photographs of the surfaces and bottoms of the PS/PMMA films cast on different substrates (about 100 μm thick)
a, e) Glass substrate; b, f) PET substrate; c, g) PTFE substrate; d, h) PP substrate respectively
The white droplets correspond to the PMMA component and the black domains represent the PS component

Table 1 The interface tension σ_{12} between polymer and substrate

Interfacial tension γ_{12} (mN/m)	PS	PMMA	$D = \gamma_{\text{PMMA-Substrate}} - \gamma_{\text{PS-Substrate}}$
PTFE substrate	5.1	7.7	2.6
PP substrate	7.1	11.5	4.4
PET substrate	9.0	3.6	- 5.4
Glass substrate	52.5	39.8	- 12.7

The value of interfacial tension γ_{12} are calculated by the following equation according to the reference^[14].

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4\gamma_1^{1/2}\gamma_2^{1/2}/(\gamma_1^{1/2} + \gamma_2^{1/2}) - 4\gamma_1^p\gamma_2^p/(\gamma_1^p + \gamma_2^p)$$

在共混物溶液溶剂蒸发过程中,当溶剂量减少到两相区时,溶液分为 PS 富相和 PMMA 富相上下两层,并随溶剂蒸发富集现象继续进行.在不同基板成膜,继续分相时下层溶液中析出的 PS 富集相对基板的浸润亲和性不同.由表 1 可见,PS 组

在不同基板上成膜,研究基板界面对形成共混物薄膜形态结构的影响.图 5 是 PS/PMMA/THF 溶液在不同基板上缓慢蒸发溶剂成膜(膜厚约 100μm),膜上下表面的 SEM 照片(膜上表面为蒸发溶剂时与空气接触的一面,下表面为与基板接触的一面).从图中可见,由于成膜时基板的不同,导致了最终形成聚合物共混膜上下表面形态有很大的区别.元素分析结果表明,图 5(a)、(b)、(c)、(d)中的呈白色的粒子为 PMMA 富集相,基体是 PS 富集相.同时可见,(a)、(b)中粒子均匀分布,而(c)、(d)中,PMMA 富集相大范围地连成一片.图 5(e)、(f)、(g)、(h)中黑色粒子是 PS 富集相,基体为 PMMA 富集相.由图中可以看出,PS 富集相粒子从玻璃基板(e)到 PP 基板(h)逐渐增多.

份与 PP 基板、PTFE 基板的界面张力小于 PMMA;而对于 PET、玻璃基板则大于 PMMA.表明 PS 组份对 PP 基板 (PTFE 基板) 的浸润性要强于 PMMA;相反,PMMA 组份比 PS 组份更容易浸润玻璃基板(PET 基板).利用两组分与基板的界面张力的差值 D 可以半定量表征 PS 与 PMMA 相比较,PS 对基板的浸润性. D 值呈正数,表明 PS 更易浸润基板,绝对值越大,PS 越易向基板析出;反之, D 值为负数,表明 PMMA 比 PS 更易浸润基板,绝对值越大,PMMA 越易向基板析出.由表 1 中的数据,可以明显地看到,PS 易向 PP、PTFE 基板析出,而 PMMA 更易向 PET、玻璃基板富集.

正是由于共混物中 PS、PMMA 组份对基板的选择性浸润导致了在不同基板上形成共混物薄膜

的相结构差异很大. PS 组份对 PP、PTFE 基板的浸润性较好, 导致大量的 PS 组分聚集在膜下层表面, 如图(5c 和 5d). 而对于玻璃、PET 基板, PS 组份对其浸润性远小于 PMMA 组份, 故成膜后, 在膜底面仅可见到少量的 PS 粒子. 基板界面对共混物膜底面附近的组成及形态有很大的影响, 从而影响到上表面形态结构产生如图 5 的变化. 以上分析从红外结果也可得到验证.

图 6 是在不同基板上成膜(同图 5), 膜下表面的 ATR-FTIR 反射红外图. 由图中可以看到, 在 C=O 基峰等高的前提下, PS 的吸收峰由上到下逐渐降低. 也就是说, 在 PP、PTFE 基板上成膜时, 膜底面的 PS 组份含量远远大于在玻璃和聚酯基板上所成的膜. 这一结果进一步验证了上述分析.

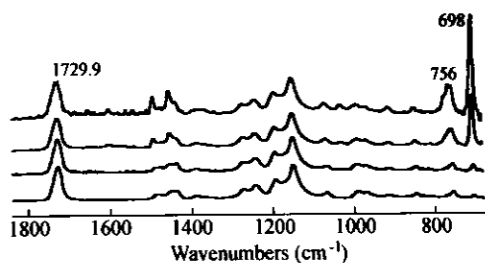


Fig. 6 The ATR-FTIR spectra of the bottom of the PS/PMMA blend thin films cast on different substrates
From the upper spectrum to the lower spectrum, the substrate is PP substrate, PTFE substrate, PET substrate and glass substrate respectively.

由上述结果可以看出, 在不同基板成膜, 基板性质的不同导致了共混物薄膜相结构很大的不同. 那么, 利用界面诱导作用, 应该可以得到多种相结构的共混体系.

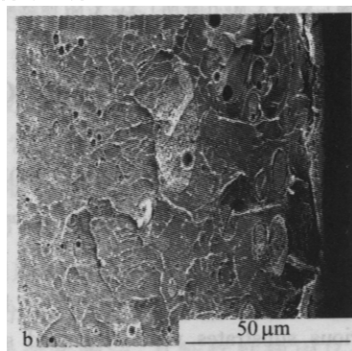
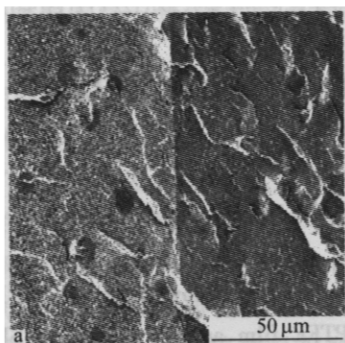


Fig. 7 SEM photographs of the sections of PS/PMMA(5/5) films cast on different substrates (about 100 μm)
a) Glass substrate; b) PP substrate (the right-hand side face to the underside of the films)

图 7 是在不同基板上形成共混物薄膜断面的电镜照片(膜厚与图 5 中基本相同, 但溶剂蒸发速度大于图 5 中的样品). 由图中可以看到, 在玻璃基板上形成的薄膜明显地分为两层. 接触空气的表面是 PS 富集层, 其中还分散有少量的 PMMA 粒子; 接触基板的一层是 PMMA 富集层, 分散有少量的 PS 粒子. 而对于相同条件下在 PP 基板上形成的共混物薄膜, 并没有形成明显分层结构, 而是形成了典型的梯度分布结构, 即 PMMA 粒子由样片的上表面到下表面逐渐增多且增大. 这一结果进一步表明, 利用基板界面的作用, 可以调控体系得到不同的相结构形态. 分析认为, 这同样是由于 PS 组份对 PP 基板的浸润性比 PMMA 更好, 导致在分相过程中, 它在基板富集而排除了 PMMA 的富集分层, 从而相当于延缓了分层过程, 最终导致了这种梯度结构的形成.

图 8 是 PS/PMMA(6/4)/THF 共混物溶液在中等速度下挥发溶剂得到的共混物样片断面的 SEM

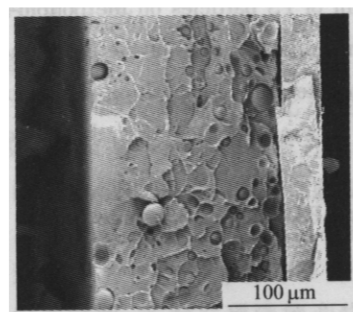


Fig. 8 SEM photographs of the sections of PS/PMMA(6/4) films cast on glass substrates (Prepared at the moderate solvent evaporation rate)

照片. 图中可以看到, 共混样片分为两层, 但在上层中 PMMA 粒子呈现良好的梯度分布结构, 很好地验证了图 1(b) 的设想.

综上所述, 本研究的结果表明, 成膜基板界面对高分子共混物溶液成膜后的相形态有很重要的影响. 控制共混物溶液体系成膜过程中的动力学

因素,可以调控出所设想的各种复杂的相结构形态.

REFERENCES

- 1 Walheim S, Böltau M, Mlynek J, Krausch G, Steiner U. *Macromolecules*, 1997, 30(17): 4995 ~ 5003
- 2 Böltau M, Walheim S, Mlynek J, Krausch G, Steiner U. *Nature*, 1998, 391(26): 877 ~ 879
- 3 Kano Y, Ishikura K, Kawahara S, Kasemura T. *Polym J*, 1992, 24(2): 135 ~ 144
- 4 Kano Y, Akiyama S, Kasemura T. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50(9): 1619 ~ 1625
- 5 Kano Y, Akiyama S, Kasemura T, Kobayashi S. *Polym J*, 1995, 27(4): 339 ~ 346
- 6 Xie X M(谢续明), Xiao T J(肖天晶), Yang Y(杨勇). *Chem J Chinese University(高等学校化学学报)*, 1998, 19(11): 1864 ~ 1866
- 7 Xie X M, Kong X M, Xiao T J, Yang Y, Gao N. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 234(1): 24 ~ 27
- 8 Xie X M, Chen Y, Zhang Z M, Tanioka A, Matsuoka M, Takemura K. *Macromolecules*, 1999, 32(13): 4424 ~ 4429
- 9 Kong X M(孔祥明), Wang Z(王震), Xie X M(谢续明). *Chem J Chinese University(高等学校化学学报)*, 2001, 22(12): 2104 ~ 2107
- 10 Kong X M(孔祥明), Xie X M(谢续明), Xiao T J(肖天晶), Duan J H(段建华), Zhang Z M(张增民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (6): 682 ~ 688
- 11 Xie X M, Xiao T J, Zhang Z M, Tanioka A. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 206(1): 189 ~ 194
- 12 Kong X M(孔祥明), Xie X M(谢续明), Zhang Z M(张增民). *Mater Rev(材料导报)*, 2000, 14(1): 55 ~ 57
- 13 Kong X M(孔祥明), Xie X M(谢续明), Gao N(高宁), Zhang Z M(张增民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (6): 752 ~ 756
- 14 Fang J(方健), Kong X M(孔祥明), Xie X M(谢续明). *Chem J Chinese University(高等学校化学学报)*, 2001, 22(1): 151 ~ 153

MORPHOLOGY OF SOLUTION CAST PS/PMMA BLEND FILMS

KONG Xiangming, XIE Xuming

(¹ School of Material Research, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The PS/PMMA blend films were prepared by volatilizing the solvent very slowly from the PS/PMMA/THF solution. Various substrates were employed such as glass, PET film, PTFE film and PP film. The SEM pictures showed that the morphologies of both the surface-side (contact with air) and the bottom-side (contact with the substrate) of the film strongly depend on the substrates used. If the substrate was glass or PET films, there were a small amount of PS particles on the bottom-side of the films. On the other hand, a lot of large PS particles could be observed on the bottom-side of the films when PTFE films or PP films were used as substrates. ATR-FTIR analysis was used to detect the composition at the surface side and the bottom side of the blend films. Substrate-segregation was found. It was supposed that this effect might be resulted from the different affinity of PS to the various substrates.

Key words PS/PMMA, Substrate, Phase morphology, Gradient Structure