

聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷嵌段与接枝共聚物表面聚集态的研究*

吴宁晶 黄礼侃 郑安呐** 胡福增 管涌

(华东理工大学超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘要 利用 ATR 单点全反射技术以及 XPS(X 光电子能谱)测试方法对聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷嵌段(PS-*b*-PDMS)和接枝共聚物(PS-*g*-PDMS)进行了研究,发现聚合物膜表面存在着有机硅富集层,PS-*b*-PDMS 有机硅表面富集程度要高于 PS-*g*-PDMS,而且不同溶解度参数的成膜溶剂和不同极性的成膜介质对有机硅富集程度有一定的影响。

关键词 PS-*b*-PDMS, PS-*g*-PDMS, ATR-FTIR, XPS, 表面富集

在多组分聚合物体系中,表面自由能低的组分有富集在表面的倾向,而表面富集现象在改变材料的粘接性、增加表面的抗污染能力以及减小摩擦系数等方面都有十分广泛的应用,因此,研究聚合物表面的结构、组成具有重要的意义^[1-4]。再者,在相分离的嵌段、接枝共聚物体系中,由于不存在组分的溶出和丧失,有着长效作用,因而更有研究价值。就分析方法而言,由聚合物膜测得的接触角和表面张力反映表面最上层原子表面能的信息,X 射线光电子谱(XPS)技术可测得聚合物表面数层原子的元素组成。而衰减全反射(ATR)技术可以反映表面上($< 0.7 \mu\text{m}$)的聚合物官能团的变化情况。

本文利用衰减全反射-傅立叶变换红外光谱法(ATR-FTIR)和 XPS(X 光电子能谱)法研究了不同成膜介质以及不同成膜溶剂对聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物(PS-*b*-PDMS)和聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷接枝共聚物(PS-*g*-PDMS)表面组成的影响,并分别研究 PS-*b*-PDMS 与 PS-*g*-PDMS 的表面能以及与聚苯乙烯共混物的表面能的变化情况。

1 实验部分

1.1 共聚物的合成

1.1.1 PS-*b*-PDMS 的合成^[5,6] 用注射器向盐水瓶注入计量的溶剂环己烷、苯乙烯和 THF,用注射器向溶液中缓慢滴加引发剂正丁基锂,并剧烈振荡,待溶液呈微黄色不再消失时开始计量,加入预定量引发剂,振荡,溶液迅速变为鲜红色,室温

下反应 0.5 h,此溶液一直保持鲜红色,表明聚苯乙烯阴离子是保持活性的。再注入不同比例的六甲基环三硅氧烷(D_3) (厦门华星化工公司)和促进剂 DMF,继续反应 6 h,然后加入乙醇终止阴离子活性。聚合物用水沉淀,干燥,产物用环己烷萃取 24 h 以上,以除去有机硅均聚物。抽提过的样品用一定比例的环己烷与正己烷混合溶剂沉淀,并用离心机除去沉淀的聚苯乙烯,上层溶液用乙醇沉析,分离出的固体物质在 80℃ 下真空干燥直至恒重。

1.1.2 PS-*g*-PDMS 的合成 将苯乙烯与带双键的有机硅大分子(分子量为 15000,端基含 1 个双键,由珠海合众化工有限公司提供)按一定的比例混合,加入 0.4% 引发剂偶氮二异庚腈,在 60℃ 下反应 24 h 后取出,用乙醇沉析,产物用正己烷和混合溶剂完全除去均聚的有机硅和聚苯乙烯。分离出的聚合物 80℃ 下真空干燥至恒重。

1.2 样品的制备

将所制备的嵌段和接枝共聚物用不同的溶剂(甲苯、环己烷、溴苯)配成 10 wt% 的溶液,在盖玻片上涂膜,室温放置 48 h 以上,在真空下 40℃ 干燥 24 h,而后在 60℃ 干燥 24 h。以备红外光谱、XPS 及接触角的测定。

1.3 测试仪器

用 Nicolet AVATAR360 型 FT-IR 光谱仪进行 PS-PDMS 嵌段与接枝共聚物薄膜表面以及本体的 ATR 测定,内反射器晶体为 ZnSe,入射角为 30°,ATR 的扫描次数为 512。用 OMNIC 红外软件进行吸收峰的积分和定量解析。

* 2003-12-10 收稿,2004-01-05 修稿;上海市科委重大项目(项目号 02dz11017);** 通讯联系人

JC2000A型静滴接触角/界面张力测量仪(上海中晨数字技术有限公司)测定不同组成PS-PDMS嵌段与接枝共聚物的接触角,并计算它们的表面能。

采用 Avance 500 核磁共振仪(500 Hz),以 CDCl_3 作溶剂,TMS 为内标.用核磁谱图中质子峰面积计算 PS-PDMS 嵌段和接枝共聚物本体中有有机硅的质量分数。

采用 X-射线光电子能谱(XPS)分析样品表面的各元素相对含量比例.仪器为美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System;采用条件为铝靶,高压 14.0 kV,功率 250 W,通能 93.9 eV.分别采集样品的 0 ~ 1200 eV 的全扫描谱,而后采集 Si2p, C1s, O1s, N1s, Al2p 轨道的窄扫描谱,并用 PHIMATLAB 软件进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 用 ATR-FTIR 测定 PS-*b*-PDMS 和 PS-*g*-PDMS 膜表面的组成

图 1 是以甲苯为溶剂制得的 PS-*b*-PDMS 膜分别在空气、玻璃表面上以及本体中的红外谱图.谱图中 3000 ~ 3100 cm^{-1} 归属于聚苯乙烯的特征吸收峰,在 1602、1496 和 1455 cm^{-1} 处的吸收属于苯环的环内伸缩振动,1261 cm^{-1} 处的吸收峰是聚二甲基硅氧烷链段的 Si—C 的伸缩振动,在 1024 和 1096 cm^{-1} 的双峰属于 Si—O—Si 的不对称与对

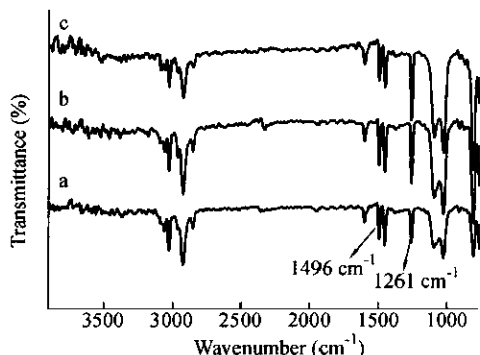


Fig. 1 ATR-FTIR spectra of PS-*b*-PDMS on the different surfaces (PDMS = 37.6%)

a) Bulk; b) Glass surface; c) Air surface

称伸缩振动.由红外谱图可以看出试样在不同的成膜面上以及本体中特征峰面积有明显的差异.以聚苯乙烯 1602 cm^{-1} 、1496 和 1455 cm^{-1} 处特征吸收峰面积为参比时,在 800 cm^{-1} 、1024 和 1096 cm^{-1} 以及 1261 cm^{-1} 处有机硅特征峰的强度有明显的差异.若以聚苯乙烯在 1496 cm^{-1} 处的特征吸收峰为基准峰,用 PDMS 在 1261 cm^{-1} 峰面积与 PS 在 1496 cm^{-1} 处的吸收峰峰面积比值 $A_{\text{PDMS}}/A_{\text{PS}}$ 用来表示有机硅在不同成膜介质上的富集程度,并且可以根据 PS-*b*-PDMS 有机硅在本体中的含量计算共聚物在不同表面上的有机硅含量如表 1 所示.由表 1 可以看出对于 PS-*b*-PDMS 和 PS-*g*-PDMS 共聚物都存在有机硅表面富集,有机硅的含量空气面 > 玻璃面 > 本体。

Table 1 The surface composition of PS-*b*-PDMS and PS-*g*-PDMS copolymers

Sample	Content of PDMS segment in bulk (mol%)	$A_{\text{PDMS}}/A_{\text{PS}}$		Content of PDMS segment on surface	
		Air	Glass	Air (mol%)	Glass (mol%)
PS- <i>b</i> -PDMS	37.6%	2.06	1.87	77.5%	70.3%
PS- <i>b</i> -PDMS	19.9%	3.7	2.5	73.6%	49.8%
PS- <i>g</i> -PDMS	19.9%	2.7	2.3	53.7%	45.8%

按热力学原理,表面能低的组分有富集到聚集态表面,使整个体系能量降低的倾向,因而表面的有机硅含量高于本体.同时由于玻璃中含有少量的羟基等极性基团,有机硅与其不相容,所以玻璃面的有机硅的富集程度不如空气高.总之,聚合物成膜过程中,有机硅相逐渐向玻璃和空气面扩散,有机硅在两个表面上富集,使得总的表面能减少,其富集程度与成膜表面的极性有关,成膜介质的极性越小,有机硅容易在介质上富集。

由表 1 可见,有机硅嵌段和接枝共聚物都存在表面富集现象,而且 PDMS 在表面的富集程度

随本体中有机硅的含量增加而减少其在表面的富集比例.例如在本体中含 37.6% 质量分数有机硅组成时,其在表面的份额为 77.5%,差不多为本体中的 1 倍.而在本体中含有有机硅 19.9% 时,在表面有机硅占 73.6%,差不多为本体中的 3.7 倍.这表明有机硅组分优先向表面富集,但逐渐趋向于饱和,即使本体中的份额不断增加,在表面所占的比例也不可能成比例增加.从表中还可以看出,在 PDMS 含量相同时,PS-*b*-PDMS 的表面富集程度高于 PS-*g*-PDMS,这是因为 PS-*b*-PDMS 中的 PDMS 链段,位于分子链的主链,而且集中于分子链的一

端,因此其运动能力较大.而 PS-*g*-PDMS 的 PDMS 链段位于分子链的侧链,向表面扩散的活动能力受到主链两端的限制,活动能力较前者为弱,因此嵌段共聚物中有机硅组成在表面的富集程度要更高一些.

再者,玻璃的表面能远高于有机硅组分,很显然不利于有机硅与玻璃接触表面的富集,结果的确如此.然而可以看到一个有趣的现象,即随着有机硅在本体中含量的增加,在空气中的表面与向玻璃接触表面富集程度的差别减少.这是由于有机硅链段与苯乙烯链段的不相容,加速有机硅组分向不愿意富集的玻璃表面上富集起来.

2.2 聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷共聚物在不同溶剂成膜的表面组成

图 2 为 PS-*b*-PDMS 共聚物在溴苯、甲苯以及环己烷不同溶剂下成膜的红外谱图.谱图中有机硅特征峰的峰面积有非常大的差异,同样以 PS 在 1496 cm^{-1} 处的吸收为基准峰,分别比较在不同溶剂成膜表面中 PDMS 的含量见表 2 所示.由表 2 可知,PS-*b*-PDMS 在甲苯和环己烷中成膜表面的有机硅富集高,而在溴苯成膜的表面富集低.原因是环己烷是 PDMS 链段的良溶剂,PS 链段的不良

溶剂,在稀溶液状态下,PDMS 链段呈现伸展状态,PDMS 链段更易于向表面扩散,以致有更多的有机硅在表面富集.相对而言溴苯是 PS 的良溶剂,PDMS 的不良溶剂,PS 链段充分伸展,但 PDMS 呈现蜷曲,不容易向表面运动,所以其红外谱图中 PDMS 的特征吸收峰最弱,表明有机硅富集较少.甲苯同时是 PS 和 PDMS 两种链段的良溶剂,两种链段都充分伸展,其 PDMS 的特征吸收峰介于两者之间.

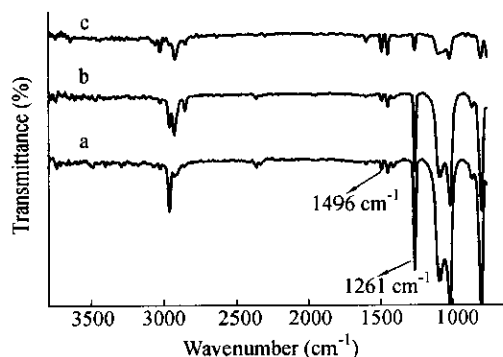


Fig. 2 ATR-FTIR spectra of PS-*b*-PDMS films obtained from different solvents (PDMS: 48.4%)
a) Cyclohexane; b) Toluene; c) Bromobenzene

Table 2 The surface composition of PS-*b*-PDMS films obtained from different solvents

Sample	Content of PDMS segment in bulk (mol%)	Solvent	$\delta(\text{J/m}^3)^{1/2} \times 10^{-3}$ *	$A_{\text{PDMS/PS}}$	Content of PDMS segment on surface (mol%)
PS- <i>b</i> -PDMS	48.4%	Cyclohexane	14.9	2.3	100%
	48.4%	Toluene	18.2	2.12	97.4%
	48.4%	Bromobenzene	19.4	1.01	48.9%

* δ : Solubility parameter, $\delta_{\text{PDMS}} = 15.1$, $\delta_{\text{PS}} = 18.6$ ^[7]

2.3 PS-PDMS 共聚物的深度分布

表 3 是利用 XPS 方法测得 PS-PDMS 嵌段和接枝共聚物在不同刻蚀深度下的表面元素分布,从表中可以看出,与本体相比,表面存在着有机硅的富集,并且在有机硅的含量和链段长度都相同的情况下,嵌段共聚物比接枝共聚物具有更多的有机硅富集,这证明了用 ATR-IR 方法测定的结果.同时从表中可以看出有机硅在表面不同深度的分布情况,随着刻蚀时间的增加或者刻蚀深度的增加,有机硅的富集有下降的趋势.由于 XPS 测定的是表面几纳米的元素分布,表面上有机硅的含量与 ATR-IR 结果相比相对要多.一般而言,当共聚物中有机硅的含量较小时,有机硅相在共聚物中的分布形态为分散相,所以表面存在着有机硅的富集同时还有少量的聚苯乙烯.而当有机

硅含量增加到一定程度时,有机硅相在共聚物的分布为层状结构,有机硅的表面富集使得表面为纯的有机硅层,有机硅原子层与聚苯乙烯原子层在深度上呈交替分布,而且表面有机硅的厚度与共聚物中有机硅链段的长度有关^[3].

Table 3 Surface composition of PDMS of PS-PDMS copolymers

Sample	Bulk (mol%)	Erosion depth (nm)	Content of PDMS segment on surface (mol%)
PS- <i>b</i> -PDMS	19.9%	1.5	81.3
		3.5	80.9%
		5.5	79.3%
PS- <i>g</i> -PDMS	19.9%	1.5	64.7%
		3.5	64.8%
		5.5	62.3%

2.4 聚苯乙烯/有机硅嵌段与接枝共聚物的表面能根据 Owens 和 Wendt 等的理论^[7]:

$$r_{sl} = r_s + r_l - 2(r_s^d r_l^d)^{1/2} - 2(r_s^p r_l^p)^{1/2}$$

式中 r^s 、 r_s^d 、 r_s^p 分别代表固体的表面能、色散分量及极性分量； r^l 、 r_l^d 、 r_l^p 代表液体的表面能、色散分量和极性量。

样品在甲苯溶剂中成膜，为测定样品的表面能，可采用两个已知表面张力及其色散与极性分量的液体来测定它们与固体样品的静态接触角，通过测定固体样品与水、二碘甲烷的接触角（其中水、二碘甲烷的表面张力、色散分量和极性分量如表 4 所示），联立方程可计算出嵌段和接枝共聚物样品以及共混物的表面能。

Table 4 Surface energy of H₂O and CH₂I₂

Liquid	r_s ($\times 10^{-3}$ N/m)	r_s^d ($\times 10^{-3}$ N/m)	r_s^p ($\times 10^{-3}$ N/m)
H ₂ O	72.8	22.1	50.7
CH ₂ I	50.8	48.5	2.3

^a Literature^[7]

2.4.1 嵌段与接枝共聚物组成对表面张力的影响 图 3 是不同 PDMS 的含量对接枝与嵌段共聚物表面能的影响曲线，从图中曲线明显看出，随着体系中 PDMS 含量的增加，开始时表面张力急剧减少，当 PDMS 含量增加至 20% 时，表面张力基本不再下降，保持在较低水平，这一点与上述表 2 的结果有十分类似之处，似乎共聚物表面几乎全是有机硅链段，表面能也降至接近纯有机硅的水

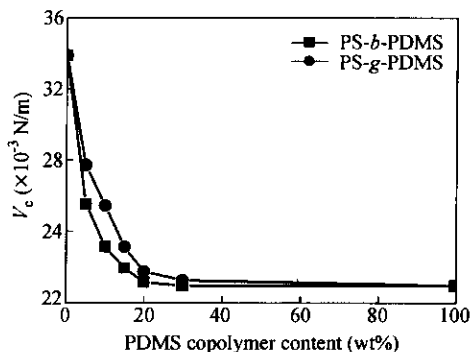


Fig. 3 The surface energy of PS-PDMS copolymers

平。从图 3 中还可以看出，对于相同硅氧烷含量的共聚物，嵌段共聚物的表面能要小于接枝共聚物，其原因是嵌段共聚物中 PDMS 的活动能力要大于接枝共聚物，正如上述。

2.4.2 嵌段与接枝共聚物共混组成对表面张力的影响 将 PS-*b*-PDMS 或 PS-*g*-PDMS 与 PS 共混，共混体系的表面张力与 PS-*b*-PDMS 或 PS-*g*-PDMS 共聚物含量的变化如图 4 所示。从图中可以看出，随体系中共聚物的含量增加，体系的表面能也随之减少，并且嵌段和接枝共聚物共混体系的表面能降低程度有所不同。嵌段共聚物的表面能更低，这显然与有机硅链接在表面的分布完全相关。导致两者产生差别的原因是否为所推断的那样是由于有机硅链节在体系中能动性不同所致，尚待进一步研究证实。

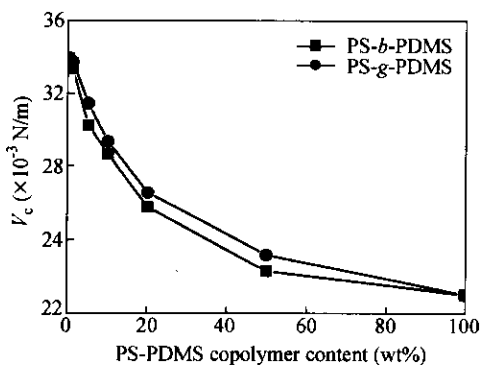


Fig. 4 The surface energy of the blends of PS-PDMS and PS

溶液成膜的 PS-*b*-PDMS 和 PS-*g*-PDMS 表面存在有机硅富集，富集程度与成膜介质的极性有关，极性越小越易于有机硅的富集。表面富集程度，空气面 > 玻璃面；对于 PS-PDMS 共聚物来说，PDMS 的良溶剂成膜有利于有机硅表面富集。表面富集程度，环己烷 > 甲苯 > 溴苯；PS-*b*-PDMS 有机硅表面富集程度要高于 PS-*g*-PDMS。

REFERENCES

- 1 Shi Linqi(史林启), Xu Guanfan(许观藩), Zheng Guodong(郑国栋), Feng Ziliu(冯之榴). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1997, 14(3): 44 ~ 48,
- 2 Shi Linqi(史林启), Xu Guanfan(许观藩), Zheng Guodong(郑国栋), Feng Ziliu(冯之榴). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1995, 12(4): 18 ~ 22
- 3 Chen Xin, Gardella Joseph A, Kumle Jr Philio L. Macromolecular, 1992, 25, 6621 ~ 6630
- 4 Zhao Zhenguo(赵振国). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2000, 12(4): 370 ~ 374
- 5 Saam J C, Gordon D J, Lindsey S. Macromolecules, 1970, 3: 1 ~ 3
- 6 Yasuyuki Tezuka, Shigeru Nobe, Tomoo Shimi. Macromolecules, 1995, 28: 8251 ~ 8258
- 7 Hu Fuzeng(胡福增), Zheng Anna(郑安娜), Zhang Qunan(张群安). The Surface and Interface of Polymer and Composite Material(聚合物及其复合材料的表面). Beijing(北京): Chinese Light Industry Press(中国轻工业出版社), 2001. 55 ~ 57

SURFACE STUDY OF BLOCK AND GRAFT COPOLYMERS OF
POLYSTYRENE-POLYDIMETHYLSILOXANE

WU Ningjing, HUANG Likan, ZHENG Anna, HU Fuzeng, GUAN Yong

(Key Laboratory for Ultrafine Material of Ministry of Education, Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The surface compositions of a series of block and graft copolymers of polystyrene-polydimethylsiloxane was investigated by attenuated total reflectance (ATR-FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was shown that enrichment of PDMS soft segments occurred on the surface of the block copolymers as well as on that of graft copolymers. The degree of enrichment of PS-*b*-PDMS was larger than that of PS-*g*-PDMS, which was explained as a result of the easiness of movement of the PDMS segments of PS-*b*-PDMS. Meanwhile, the solvents of different solubility parameter and the contact medium of different polarity had different influence on the enrichment of PDMS on the surface. The surface energy measurement further confirmed that the diblock copolymers tended to have higher surface enrichment of the PDMS segments than that of the graft copolymers.

Key words PS-*b*-PDMS, PS-*g*-PDMS, ATR-FTIR, XPS, Surface enrichment