

聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物的表面形态研究*

吴宁晶^{1,2**} 郑安呐¹ 姚文斌³ 黄永民³

(¹ 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)

(² 青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

(³ 华东理工大学化学工程国家重点实验室 上海 200237)

摘 要 采用原子力显微镜(AFM)和透射电镜(TEM)研究了聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物(PS-*b*-PDMS)薄膜的相形态.结果表明,当采用甲苯作为溶剂,旋转涂膜的薄膜样品呈现网络状的形态分布在表面,而样品所对应的透射电镜照片中,PDMS相作为球状分布在PS的连续相中.退火温度对共聚物表面形态有一定的影响,当退火温度高于PDMS的玻璃化温度,表面中PDMS相增多.PS-*b*-PDMS嵌段共聚物的表面形态随着所用溶剂的变化而有所不同,当采用甲苯作为溶剂时,样品的PS相形成凹坑分布在PDMS的相区之中,而采用环己烷作为溶剂时,PS相作为突起分布在PDMS相区之中.另外,基底对共聚物薄膜表面形态的有较大的影响,当采用硅晶片作为基底时,样品中的PDMS相和PS相呈现近似平行于表面的层状结构.

关键词 原子力显微镜,相形态,聚苯乙烯,聚二甲基硅氧烷

材料的表面对材料整体性能具有决定性的影响,如材料的耐污染性,与粘接有关的性能(如浸润性、印刷性能、粘着成键作用,热封性能,阻挡性能和脱膜性能),电性能(如静态充电能力,摩擦生电特性、电荷存储容量),磨损性质(如摩擦、润滑性能和耐磨性),光学性能(浑浊性、光泽和着色性能等),生物体相容性和透气性等等,这些性质的优劣将取决于聚合物表面具体的物理和化学结构,因此研究材料的表面的结构和组成具有重要的意义^[1~5].

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,其表面的组成和形态与本体有着很大的不同.由于多组分共聚物体系中不同组分的溶解度参数不同,组分之间的相互排斥而形成形态各异的微相结构,这种微相结构与材料的宏观性能有着密切的关系,因此微观相变的形态结构及其演变的研究引起科学家们的极大重视,从计算机分子模拟、理论分析和实验等不同手段来进行深入的研究^[6~11].

目前,表征表面组成的分析方法主要有X射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子光谱(auger electron spectroscopy)和静态次级离子质谱(secondary ion mass spectroscopy),因属于真空技术,具有高度的化学灵敏度,但是它们缺乏原位操作能力.目前发展较快的扫描探针显微技术,包括扫描隧道显微

镜(scanning tunneling microscopy, STM)、原子力显微镜(atom force microscopy, AFM)、扫描近场光学显微镜(scanning near-field optical microscopy, SNOM)等.由于聚合物的低的导电率,STM在大多数情况下不能应用于聚合物,它的应用范围受到限制;而通过SNOM得到的实验信息的解释比较困难.AFM作为研究表面的一个强有力的化学分析工具,以接近原子分辨率水平探测材料的形貌和局部材料性质,在解释材料表面的形态得到了广泛的应用^[12~16].

对于不相容的嵌段共聚物体系,表面的形态受到不同因素的影响,如共聚物组分间溶解度参数的差异、共聚物的组成、温度、溶剂和基底.本文采用AFM测试方法研究了聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物(PS-*b*-PDMS)薄膜表面的相形态,实验表明,嵌段共聚物薄膜的表面相形态与共聚物的组成、浇铸的溶剂、不同的基底以及不同的退火温度等因素有关,通过改变这些影响因素,而对共聚物的表面形态进行调控.

1 实验部分

1.1 PS-*b*-PDMS 共聚物的合成

玻璃仪器和橡皮材质均进行严格的无水无氧处理,用注射器向盐水瓶注入计量的苯乙烯、溶剂环己烷和THF(单体:溶剂=1:4)(V/V),用注射

器向溶液中缓慢滴加引发剂正丁基锂,并剧烈振荡,待溶液呈微黄色再消失开始计量,加入引发剂,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,表明苯乙烯阴离子保持活性.再用注射器加入六甲基环三硅氧烷(D3)和促进剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),继续反应 6 h,然后加入乙醇终止阴离子反应活性.聚合物用水沉淀,干燥,产物用环己烷抽提 24 h 以上,以除去聚硅氧烷的均聚物,抽提过的样品用一定比例的环己烷与正己烷的混合溶剂沉淀(1.2 g 产物:25 g 环己烷:1.2 g 正己烷),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.所制备 PS-*b*-PDMS 共聚物的组成及通过 GPC 测定的数均分子量、分子量分布见表 1 所示.

Table 1 PS-*b*-PDMS copolymers characterization

Sample	PDMS content molar fraction	$M_n(\text{GPC}) \times 10^{-3}$			M_w $\times 10^{-3} (M_w/M_n)$	<i>D</i>
		Copolymer	PS block	PDMS block		
1 #	0.448	146.2	80.7	65.5	245.6	1.68
2 #	0.376	90.3	56.3	34.0	142.5	1.57
3 #	0.199	88.2	70.6	17.6	139.5	1.58
4 #	0.245	84.5	63.8	20.7	117.6	1.39
5 #	0.107	120.3	107.4	12.9	202.4	1.68

1.2 样品的制备

PS-*b*-PDMS 共聚物溶解在不同的溶剂(甲苯、环己烷、溴苯)中,配置成 0.01 g/mL 的溶液,首先将层状的云母片剪成 1 cm × 1 cm,然后用双面胶剥下呈现最新的一层,在其上旋转涂膜.旋转涂膜仪的转速为 4000 r/min,在开始旋转过程中,用滴管迅速滴入样品溶液,自动均匀地涂膜,转动 30 s,室温下放置 48 h 以上使得溶剂完全挥发.以备 AFM 的测试.

1.3 测试仪器

1.3.1 原子力显微镜(AFM) 原子力显微镜仪器型号(AJ-Ⅲ, Aijian nanotechnology Inc., China),测试是采用三悬臂支架(Mikro Masch Co., Russia),长度是 100 μm,以 Si 为尖端,弹簧常数为 48 N m⁻¹,使用的共振频率为 240 ~ 400 kHz,一般选用 330 kHz 为共振频率峰,悬臂采用敲击模式振动.得到的 AFM 图像最大扫描范围为 20 μm × 20 μm,扫描频率通常采用 0.6 和 2.5 Hz.测试是在常温、常压下进行,本文得到的 AFM 图像均为高度图.

1.3.2 TEM 测试 JEM-1200EX2 型透射电镜,

用甲苯将样品配制成溶液(0.1 wt%)滴在铜网上,待溶剂完全挥发后,用透射电镜直接观察嵌段共聚物的微观形态结构.

2 结果与讨论

2.1 PDMS 组成对 PS-*b*-PDMS 共聚物表面形态的影响

在旋转涂膜过程中,溶剂快速地蒸发成膜而形成相分离的过程,主要有 3 种因素影响这个过程,分别为(1)不同的表面自由能;(2)嵌段共聚物在同一种溶剂中不同的溶解能力(溶解度参数);(3)聚合物与基体以及聚合物与空气之间的相互作用.

图 1 是不同组成的 PS-*b*-PDMS 共聚物在云母片上成膜的二维和相应的三维 AFM 高度图,从图中可以看出,嵌段共聚物的 AFM 图像存在着微相分离,由于 PS-*b*-PDMS 共聚物中 PS 和 PDMS 链段在同一溶剂中有着不同的溶解度参数,在 AFM 高度图表现为不同程度的微相分离的表面形态.而且共聚物中 PDMS 的含量发生变化时,分散相和连续相也发生变化,表现在相区的尺寸和形状都有着不同程度的差异.

当采用敲击式的 AFM 来说,亮黄色表示高处而棕色表示低处,对于 PS-*b*-PDMS 共聚物样品(如 1 #),一方面考虑到嵌段共聚物的表面能,PS 的表面能(3.6×10^{-2} N/m)要大于 PDMS (2.1×10^{-2} N/m)^[17],PDMS 链段倾向于富集在薄膜表面以降低整个体系的表面能;另一方面,溶解度参数在相形态的形成过程中起着决定性的作用.关于在旋转涂膜的 AFM 相区的结构表征,实验证明^[15,16],低溶解度参数的一相作为突起覆在高溶解度参数的那一相上面.这是因为对于低溶解度的一相首先在表面形成突起,而溶解度好的那一相仍含有溶剂,溶剂缓慢挥发后形成凹坑.对于 PS-*b*-PDMS 共聚物来说,甲苯在这个体系中用作溶剂,它相对于 PS 链段是良溶剂,是 PDMS 的不良溶剂,所以 PDMS 较早地沉积在 PS 相上,结果是 PDMS 形成突起覆载在 PS 相之上.即黄色区域代表 PDMS 相,棕色区域表示 PS 相.图 1 右侧图像是不同含量的嵌段共聚物所对应的 AFM 三维高度图,从图中可以形象地看出,PDMS 相形成有不同大小的突起,而 PS 相形成对应的凹坑.一方面,不同样品对应的 PDMS 链段的分子量不同,所以从图中看出突起的大小有所差异,其中样品

1# 的 PDMS 链段的分子量最大,所以它的突起尺寸最大,大约为 100 nm 左右,由于存在宽化效应,所以比相应的透射电镜的尺寸偏大;另一方面,从图 1 还可以明显看出,1# 样品的表面形态表现为

PDMS 是作为连续相,呈现网络状的形态分布在表面,而 PS 为分散相;随着样品中 PDMS 链段含量的增加,PDMS 相在表面的分布越来越多.

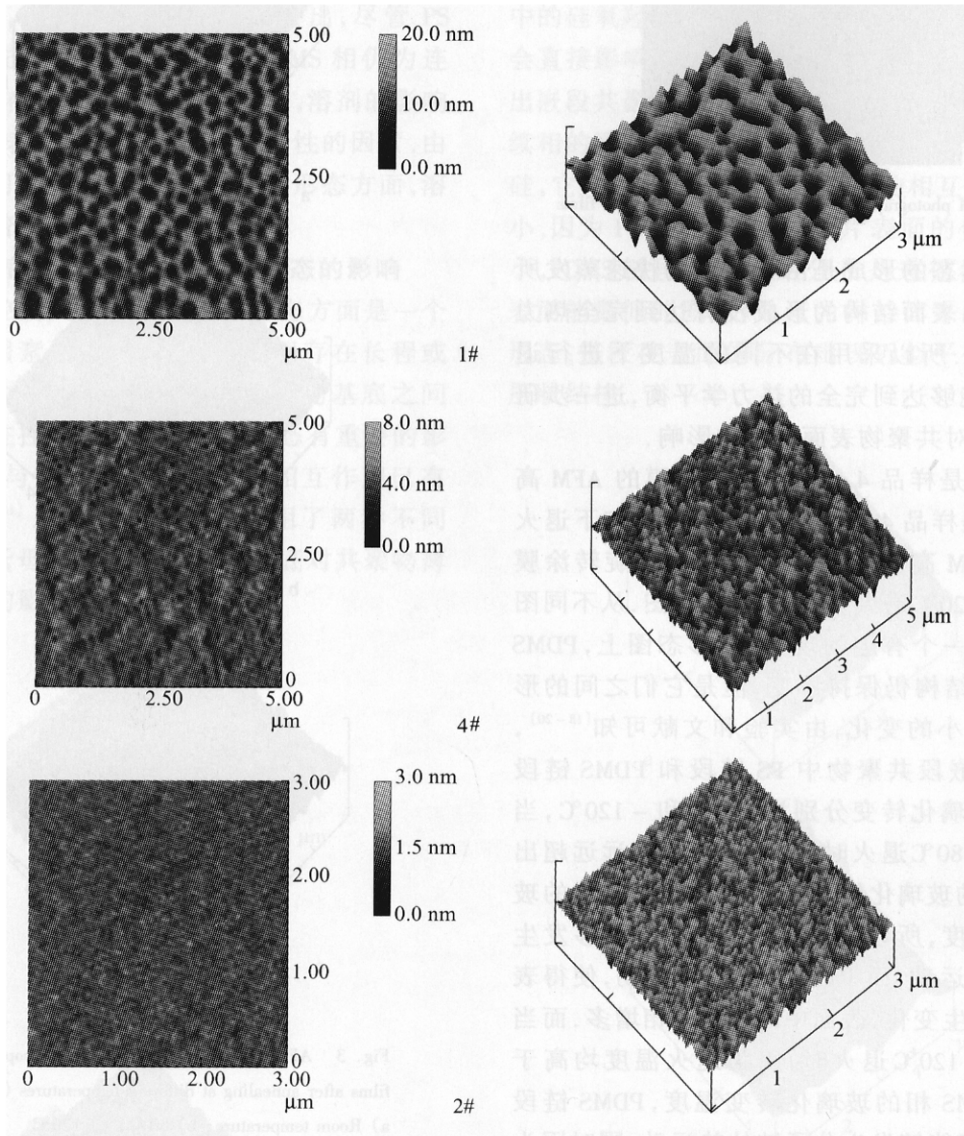


Fig. 1 AFM height images (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) showing the surface morphology for PS/PDMS diblock copolymer films spin-cast on mica from 0.01 g/mL solutions in toluene

图 2 是上述样品 1# 所对应的透射电镜照片.由于样品中硅原子的散射强度比碳原子大,样品未经染色直接溶液成膜观察本体形态,照片中黑色球状微区为 PDMS 相,白色区域为 PS 相,PDMS 在本体结构中表现为分散相,而 PS 是作为连续相,PDMS 相作为球状分布在 PS 的连续相中.从本体和表面两者的形态结构相互比较可以得出,PS-*b*-PDMS 共聚物的本体形态与表面形态有着很大的差异,PDMS 在本体中表现为分散相,而在表面形态中表现为连续相.这主要是由 3 方

面因素所决定的.第一,PDMS 具有较低的表面能,为减少表面的表面能,PDMS 具有向表面富集的驱动;第二,与甲苯的溶解度参数差异的不同使得 PDMS 形成突起分布在表面上;第三,PDMS 与云母片存在一定的作用力,这对于 PS-*b*-PDMS 嵌段共聚物在表面的形态分布也有一定的影响,这个将在后面加以阐述.

2.2 不同退火温度对 PS-*b*-PDMS 表面形态的影响

在上述制样过程中是采用了快速旋转涂抹的

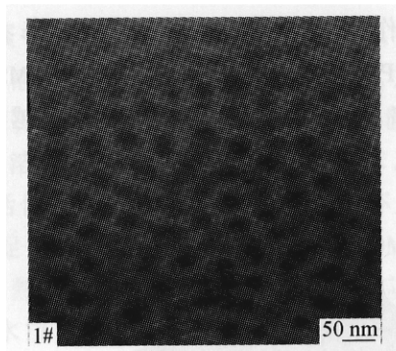


Fig. 2 TEM photographs of PS-*b*-PDMS copolymer thin films

方法,表面形态的形成是由于溶剂的快速蒸发所导致的,样品表面结构的形成没有达到完全热力学的平衡^[15].所以采用在不同的温度下进行退火,使表面能够达到完全的热力学平衡,进一步研究退火温度对共聚物表面形态的影响.

图 3(a)是样品 4 # 室温旋转成膜的 AFM 高度图,3(b)是样品 4 # 旋转成膜后,在 80℃ 下退火 16 h 后的 AFM 高度图,3(c)是样品 4 # 旋转涂膜处理后,在 120℃ 退火 16 h 后的 AFM 图.从不同图的比较发现一个有趣的现象,在形态图上,PDMS 中连续相的结构仍保持不变.但是它们之间的形态发生了微小的变化,由实验和文献可知^[18-20],PS-*b*-PDMS 嵌段共聚物中 PS 链段和 PDMS 链段所对应的玻璃化转变分别为 105℃ 和 -120℃,当样品在经过 80℃ 退火时,由于退火温度远远超出 PDMS 链段的玻璃化转变温度,但是低于 PS 的玻璃化转变温度,所以薄膜样品中 PDMS 能够发生分子链的热运动,而 PS 链段不能够运动,使得表面的形态发生变化,表面中的 PDMS 相增多.而当样品在经过 120℃ 退火时,因为退火温度均高于 PS 相和 PDMS 相的玻璃化转变温度,PDMS 链段和 PS 链段都能够发生分子链的热运动,同时因为 PS 链段和 PDMS 链段存在着不相容性,温度的升高使得两相的不相容性表现更加明显,为保持相结构的稳定性,从图 3(c)中可以看出 PS 相和 PDMS 相的相界更加明显,并且 PS 相的增多是 PS 相分子热运动的结果.

2.3 不同的浇铸溶剂对共聚物表面形态的影响

嵌段共聚物的形态随着溶剂的不同而变化的研究已有许多文献报道^[21-23],但共聚物中表面形态随溶剂溶解度参数不同以及对不同链段的选择性而变化的研究甚少.为了研究浇铸溶剂对嵌段共聚物表面相形态的变化,采用不同的溶剂将样品配成溶液用于旋转涂膜.

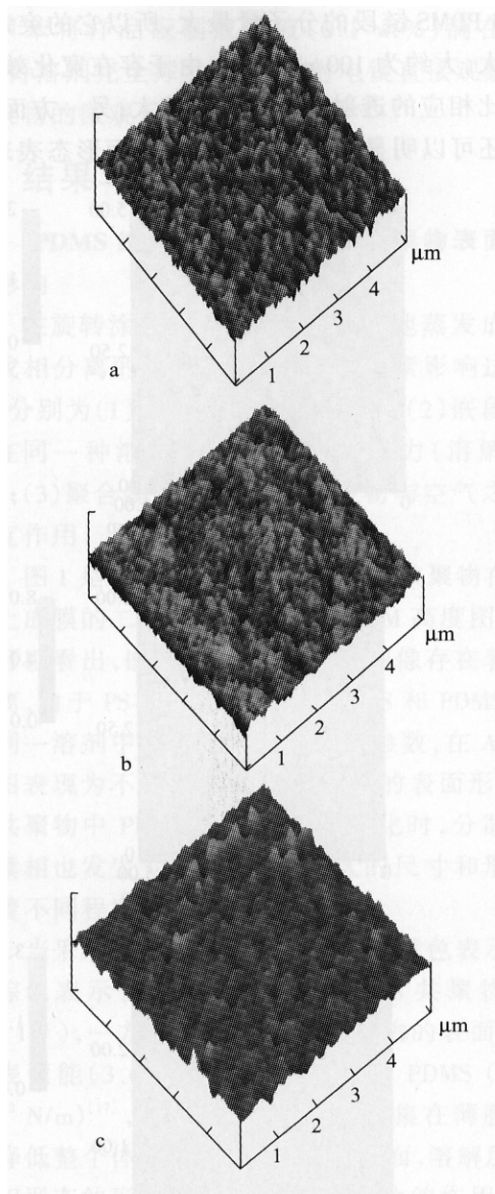


Fig. 3 AFM photographs of PS-*b*-PDMS copolymer thin films after annealing at different temperatures (4 #)

a) Room temperature; b) 80 °C; c) 120 °C

图 4 是样品 2 # 分别是在甲苯和环己烷中旋转成膜的 AFM 三维高度图,从图中可以明显看出用不同的溶剂成膜的形态有着很大的差异,这主要是因为溶解度参数的不同所造成的.环己烷的溶解度参数($\delta = 8.2$)比较接近于 PDMS 的溶解度参数($\delta = 7.35$)^[17],由相似相溶的原理可以知道,相对而言,环己烷是 PDMS 的良溶剂,是 PS 的不良溶剂.当采用环己烷作为溶剂时,嵌段共聚物中 PS 链段比 PDMS 链段的溶解能力差,在旋转涂膜过程中,PS 链段首先形成突起覆在 PDMS 相区上面,如图 4 中(b)所示,而 PDMS 相中的溶剂逐渐挥发形成较平的面.图 4(a)中的情况与(b)正

好相反,PDMS 首先形成相区覆在 PS 相之上,而 PS 形成凹坑,PS 突起的尺寸明显比(a)中 PDMS 突起大许多,由于 PS 链段的分子量比 PDMS 大许多,比这同时也验证了 PS 和 PDMS 对应的相区形态.另一方面,从图 4(b)中还可以看出,尽管 PS 形成突起在先,但是整个表面中 PDMS 相仍为连续相,这说明在形成表面形态过程中,溶剂的影响非常大,但是表面能的差异是占决定性的因素.由以上的讨论可知,在控制共聚物的相形态方面,溶剂的选择起着非常重要的作用.

2.4 不同基底成膜对共聚物表面形态的影响

基底在控制共聚物薄膜表面形态方面是一个非常重要的因素.共聚物与基底之间存在长程或短程的作用力,特别是共聚物的组分与基底之间的相互作用在控制共聚物薄膜的形态有重要的影响.有关基底与链段的组分之间的相互作用已有部分研究^[24~31].在这个研究中,采用了两种不同的基底——云母片、硅晶片,研究基底对共聚物薄膜表面形态的影响.

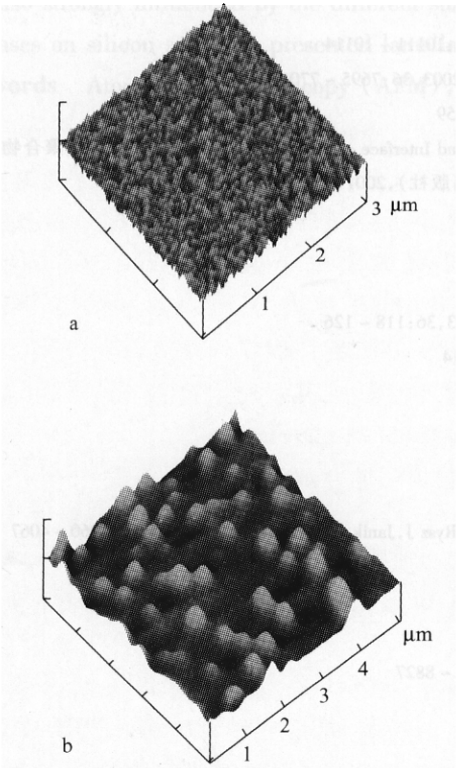


Fig. 4 AFM photographs of PS-*b*-PDMS copolymer thin films spin-cast from different solvents
a) Toluene; b) Cyclohexane(2#)

图 5 是嵌段共聚物 5 # 在云母片和硅晶片的三维 AFM 高度图,溶液成膜采用甲苯作为溶剂,

所以亮黄色区域代表 PDMS 相,而深棕色对应 PS 相.从图中可以很明显看出,PS-*b*-PDMS 嵌段共聚物表面的相形态受到所使用的基底的影响.云母片是亲水的基底,由于 PDMS 的硅氧键与云母片中的硅氧羟基会产生一定的键合作用,这种作用会直接影响 PDMS 在表面上的分布,由图可以看出嵌段共聚物形成 PS 为分散相,PDMS 相作为连续相的网孔状分布形态;而硅基片其组成是单晶硅,它与 PS 和 PDMS 链段之间的相互作用力相当小,因为 PDMS 链段在硅基片表面的作用力非常小,PDMS 链段在表面的分布是遵循使得表面的表面能最低的原则,并且为保持体系的稳定的相形态,链段在表面的分布出现近似平行于表面的层状结构.

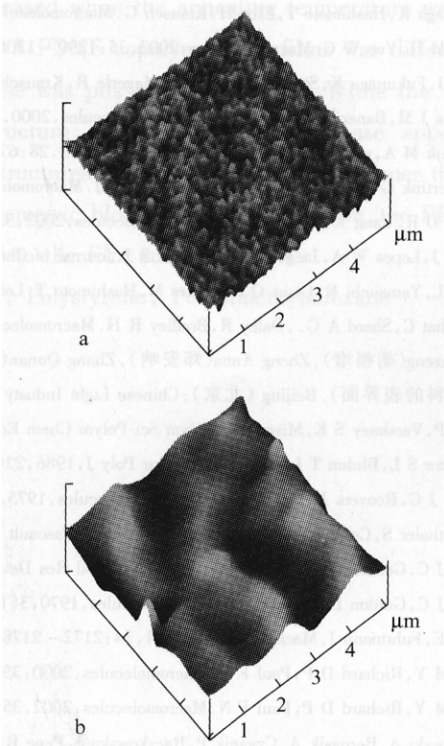


Fig. 5 AFM photograph of PS-*b*-PDMS copolymer thin films at different substrates
a) Mica; b) Silicon (5#)

综上所述,通过 AFM 测试方法研究了不同情况下 PS-*b*-PDMS 共聚物的表面相形态.共聚物中 PDMS 的含量发生变化时,在 AFM 高度图表现为微相分离的相区尺寸和形状都有着不同程度的差异;利用 AFM 法研究了不同的溶剂对 PS-*b*-PDMS 共聚物形态的影响,由于共聚物不同链段与溶剂的溶解度参数的差异,当采用环己烷作为溶剂时,PS 相区形成突起覆在 PDMS 相区之中;而采用甲

苯作溶剂时, PS 相区形成的凹坑分布在 PDMS 相区中; 利用 AFM 法研究了不同退火温度对 PS-*b*-PDMS 共聚物表面形态的影响. 当样品在经过 80℃ 退火时, 样品中 PDMS 分子链段的热运动使得表面中的 PDMS 相增多. 当样品薄膜采用 120℃ 退火温度处理后, 样品的 PS 相和 PDMS 相的相界

更加明显; 研究了不同基底成膜对 PS-*b*-PDMS 共聚物表面形态的影响. 由于云母片与 PDMS 有一定的键合作用, 而对于硅晶片则不存在这种作用, 使得 PDMS 在云母片和硅晶片成膜的形态有很大的差异.

REFERENCES

- 1 Huang E, Russell T P, Harrison C, Chaikin P M, Register R A, Hawker C J. *Macromolecules*, 1998, 31: 7641 ~ 7650
- 2 Unyong J, Ryu D Y, Kho D H, Lee D H, Kim J K, Russell T P. *Macromolecules*, 2003, 36: 3626 ~ 3624
- 3 Zhou Y H, Faust R, Chen S J, Gido S P. *Macromolecules*, 2004, 37: 6716 ~ 6725
- 4 Mackay M E, Hong Y, Jeong M, Tande B M, Wagner N J, Hong S, Gidos P, Vestberg R, Hawker G. *Macromolecules*, 2002, 35: 8391 ~ 8399
- 5 Zhu Yuqing, Gido S P, Iatrou H, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2003, 36: 148 ~ 152
- 6 Alexander B, Axel H E M, Georg K. *Macromolecules*, 2001, 34: 7477 ~ 7488
- 7 Fukunaga K, Hashimoto T, Elbs H, Krausch G. *Macromolecules*, 2003, 36: 2852 ~ 2861
- 8 Rong M H, Yeo W C. *Macromolecules*, 2002, 35: 1299 ~ 1306
- 9 Elbs H, Fukunaga K, Stadler R, Sauer G, Magerle R, Krausch G. *Macromolecules*, 1999, 32: 1204 ~ 1211
- 10 Fasolka J M, Banerjee P, Mayes M A. *Macromolecules*, 2000, 33: 5702 ~ 5712
- 11 van Dijk M A, van den Berg R. *Macromolecules*, 1995, 28: 6773 ~ 6778
- 12 Lammertink G H R, Hempenius A M G, Vansco J. *Macromolecules*, 2001, 34: 942 ~ 950
- 13 Peters D R, Yang X M, Nealey F P. *Macromolecules*, 2002, 35: 1822 ~ 1834
- 14 Hahm J, Lopes W A, Jaeger H M, Sibener S J. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 109: 10111 ~ 10114
- 15 Corte L, Yamauchi K, Court O F, Cloitre M, Hashimoto T, Leibler L. *Macromolecules*, 2003, 36: 7695 ~ 7706
- 16 Ton-That C, Shard A G, Daley R, Bradley R H. *Macromolecules*, 2000, 33: 8453 ~ 8459
- 17 Hu Fuzeng(胡福增), Zheng Anna(郑安呐), Zhang Qunan(张群安). *The Surface and Interface of Polymer and Composite Material(聚合物和复合材料的表面界面)*. Beijing(北京): Chinese Light Industry Press(中国光明工业出版社), 2001. 55 ~ 57
- 18 Bajaj P, Varshney S K, Misra A. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1980, 18: 295 ~ 301
- 19 Malhotra S L, Bluhm T L, Deslandes Y. *Eur Poly J*, 1986, 22(5): 391 ~ 397
- 20 Zilliox J G, Roovers J E L, Bywater S. *Macromolecules*, 1975, 8(5): 573 ~ 578
- 21 Ritzenthaler S, Court F, Girard-Reydet E, Leibler L, Pascault J P. *Macromolecules*, 2003, 36: 118 ~ 126
- 22 Saam J C, Gordon-Fearon F W. *Ind Eng Chem Prod Res Develop*, 1971, 10(1): 10 ~ 14
- 23 Saam J C, Gordon D J, Lindsey S. *Macromolecules*, 1970, 3(1): 1 ~ 4
- 24 Buck E, Fuhrmann J. *Macromolecules*, 2001, 34: 2172 ~ 2178
- 25 Xiao M Y, Richard D P, Paul F N. *Macromolecules*, 2000, 33: 9575 ~ 9582
- 26 Xiao M Y, Richard D P, Paul F N. *Macromolecules*, 2002, 35: 2406 ~ 2409
- 27 Budkowski A, Bernasik A, Cyganik P, Raczkowska J, Penc B, Bergues B, Kowalski K, Rysz J, Janik J. *Macromolecules*, 2003, 36: 4060 ~ 4067
- 28 Kargupta K, Sharma A. *Langmuir*, 2003, 19: 5153 ~ 5163
- 29 Fukunaga K, Elbs H, Krausch G. *Langmuir*, 2000, 16: 3474 ~ 3477
- 30 Rockford L, Mochrie S G J, Russell T P. *Macromolecules*, 2001, 34: 1487 ~ 1492
- 31 Zhao B, Brittain W J, Zhou W S, Cheng Stephen Z D. *Macromolecules*, 2000, 33: 8821 ~ 8827

STUDIES ON THE SURFACE MORPHOLOGY OF POLY(STYRENE-*b*-DIMETHYLSILOXANE) COPOLYMER THIN FILMS

WU Ningjing^{1,2}, ZHENG Anna¹, YAO Wenbin³, HUANG Yongmin³

(¹ Key Laboratory for Ultrafine Material of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(² Key Laboratory for Rubber-Plastics of Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

(³ State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Morphology of poly(styrene-block-dimethylsiloxane) (PS-*b*-PDMS) copolymer thin films was analyzed by atomic force microscopy (AFM) observation and transition electron microscopy (TEM) measurements. The asymmetric copolymer thin films spin-cast from toluene on mica presented a mesh-like structure, which was different from the spherical structure in the bulk. The annealing temperature affected the surface morphology of PS-*b*-PDMS copolymer thin films, PDMS microdomains at the surface were increased when the annealing temperature was higher than the PDMS glass transition temperature. The morphology of PS-*b*-PDMS copolymer thin films was different from solvent to solvent, for thin films spin-cast from toluene, the PS phase was pits in PDMS matrix. While the thin film spin-cast from cyclohexane solution exhibited an island-like structure, small separated PS phase appeared as protrusions over the macroscopically flat surface. The microphase structures of the PS-*b*-PDMS copolymer thin films were also strongly influenced by the different substrates, for an asymmetric block copolymer thin film, the PDMS and PS phases on silicon substrate presented lamellae structure parallel to the film surface.

Key words Atomic force microscopy (AFM), Phase morphology, Polystyrene, Polydimethylsiloxane