

聚醚硅油表面迁移行为对聚苯乙烯表面极性的影响*

钱浩^{1**} 黄胜梅¹ 林志勇¹ 张莹雪²

(华侨大学¹ 材料科学与工程学院² 信息科学与工程学院 泉州 362021)

摘要 利用变角衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)法和接触角,分析了聚醚硅油在聚苯乙烯共混物薄膜表面的选择性富集行为及对其表面结构和表面极性的影响,认为接触介质的表面性质是影响共混物中各组分产生选择性迁移扩散的重要影响因素.强极性介质的诱导作用可以在共混物表面层中产生剧烈变化的浓度梯度,而弱极性介质所产生的表面浓度梯度比较缓和.

关键词 变角衰减全反射傅立叶变换红外光谱,接触角,梯度浓度,诱导效应,聚醚硅油,表面结构,聚苯乙烯

聚烯烃材料以其优良的综合性能,低廉的成本,在国民生产和日常生活中得到广泛的应用.但由于这类材料表面能低,表面无极性或极性很弱,导致其表面润湿性差,在医疗卫生、印刷、粘结、生物材料等领域的应用受到很大限制.因此表面改性成为提高其性能的重要手段,主要有等离子体改性、表面接枝法^[1~4]等方法.但这些方法需要专用设备,成本较高,而且很难得到完整、均匀的表面改性效果.而通过表面改性剂对材料表面进行改性的方法,方便、实用,效果明显,成为目前改善聚烯烃塑料表面性质的重要方法.

本文着重探讨了以聚醚硅油(polyether silicone oil)类大分子表面改性剂,利用其靶向链段引导大分子链在聚苯乙烯基体中迁移扩散的行为,研究了此过程的基本机理和重要影响因素,并对其表面结构做了深入分析.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚苯乙烯(PS),TYPE SH-65,汕头海洋树脂有限公司,重均分子量 $M_w = 4 \times 10^4$;聚醚硅油(PSO),实验室自制^[5,6], $M_w = 4.8 \times 10^3$,聚醚链段与硅油链段的重量比为 4.78.

1.2 试样制备

采用的是溶液铺膜法制备相应的聚合物共混物薄膜.将聚醚硅油和聚苯乙烯充分溶解在 45 mL 甲苯中,均匀铺展在玻璃模具中,待溶剂充分挥发后,揭取,薄膜平均厚度为 100 μm .样品测试

前,真空干燥 24 h.

1.3 分析测试

1.3.1 共混物薄膜的表面组成 利用 NEXUS_{TM}型红外光谱仪测试的变角 ATR 附件测试,反射晶体为 Zn-Se 晶体,薄膜用夹具固定在晶体表面.测试条件为分辨率 2 cm^{-1} ,扫描 64 次.常规测试采用 45° 的入射角,变角测试采用 40°, 40.5°, 41°, 43°, 45°, 50°, 60° 的入射角.

1.3.2 表面接触角的测试 利用 JC2000A 型表面接触角测定仪检测,在滴加参比液(蒸馏水或二碘代甲烷)2 min 后,观测其静态平衡接触角,在同一薄膜样品的 8 个不同点测量,取其平均值.液滴体积为 2 μL ,测量温度为室温.

2 结果与讨论

表面通常是指物体与空气或真空的接触面,而界面往往是指两相物质之间的过渡区域,在本体系中,样品制备后,把样品直接从接触介质上剥离下来,进行各种测试和表征.这样就导致其界面直接和空气接触,因此,往往把这样的界面也称之为表面.

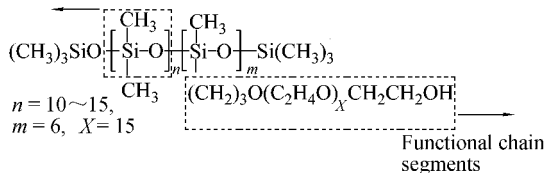
2.1 聚醚硅油组分在聚醚硅油/聚苯乙烯共混物表面的改性作用

利用表面改性剂对聚合物表面性能进行改性时,小分子表面改性剂使用效率较高,效果明显,但改性效果不够持久,容易在外界环境中流失的重要缺陷.大分子表面改性剂由于其分子链较长,与基体链缠结较多,有效克服这一缺点,但同时导致其迁移扩散困难,使用效率降低.为了解决这一

问题,利用‘靶向端头’引导大分子表面改性剂进行迁移扩散的方法,引起了各国学者的广泛兴趣^[7].

所谓‘靶向链段’是指具有较强表面选择性的链段分布在表面改性剂的大分子链上,引导大分子链迁移扩散,最终提高大分子表面改性剂的使用效率.本体系中选择有机硅链段作为靶向链段,利用其极易向聚合物表面富集的特点,引导聚醚链段同时向聚合物表面迁移,再利用聚醚链段优良的亲水性,改善聚烯烃的表面极性^[8,9].聚醚硅油的结构式如下^[5]:

Target chain segments



式中 $n = 10 \sim 15$, $m = 6$, $X = 15$

在聚苯乙烯基体中加入聚醚硅油后,共混物表面的亲水性发生很大变化,如图 1 所示,加入的聚醚硅油后,共混物薄膜的表面接触角明显减小,共混物表面的亲水性有显著提高.在样品制备过程中,共混物溶液体系分别接触了玻璃和空气,而这些表面性质差别很大的接触介质对共混物的表面富集也有很大影响.从图 1 中可以看出,以玻璃为接触介质时的接触角比以空气为介质的要下降得更快.由于玻璃的表面极易吸附大量的羟基,聚醚硅油中含有亲水性较强的醚键(C—O)链段,它们之间容易形成氢键,这就为醚键链段在玻璃表面富集提供了有利条件.因此,在强极性介质(玻璃)的诱导作用下,含有羟基的功能性链段 $-(\text{CH}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 就会大量向玻璃面迁移,提高了聚合物表面的亲水性.

以空气为接触面时,聚苯乙烯的表面自由能为 $30 \sim 34 \text{ mNm}^{-1}$,硅油链段的表面自由能为 $15 \sim 25 \text{ mNm}^{-1}$ ^[10].若单纯采用聚醚作为表面改性剂,接触介质为空气时,由于空气的表面能很小,根据表面自由能理论,为了保持体系总表面自由能最低,聚醚链段(表面自由能为 44 mNm^{-1})必然向本体内部迁移,极大地降低了聚醚链段对聚苯乙烯表面的改性作用.但在聚醚硅油分子链中,同时存在硅油链段,硅油链段 $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n$ 很容易向聚合物表面富集,硅油链段这种较好的表面选择性,引导亲水性的聚醚链段也迁移到薄膜表面,提

高了聚醚链段的改性效率.即使以空气为接触介质时,聚醚硅油依然对聚苯乙烯有较好的表面改性作用.这种‘靶向链段’的引导作用,极大地提高了大分子表面改性剂在空气环境中的使用效率.

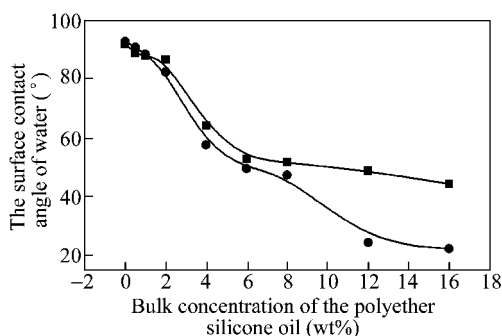


Fig. 1 The plots of water contact angle versus the concentration of polyether silicone oil (PSO)

In the process of the preparation, the surface of the films were respectively contacted to glass (●) and air (■)

为了进一步研究聚醚硅油/聚苯乙烯共混物的表面富集行为,我们利用变角衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)法检测了共混物薄膜的表面结构.由于 ATR-FTIR 谱图中,其峰强度与波长成正比,因此在定量计算过程中,首先利用 OMNIC 6.2 软件包对其校正,转换为透射谱图,再利用峰面积比的方法消除接触程度的差异^[11].在本体系中,选用了 1100 cm^{-1} 和 1261 cm^{-1} 处聚醚硅油组分中醚键、硅氧键(C—O、Si—O)和碳氢键(Si—CH₃ 中 C—H 的振动)的特征峰,以及 1492 cm^{-1} 处聚苯乙烯组分中 C—H 键的特征峰,用它们的峰面积比值 R_1 , R_2 , R_3 来表示聚醚硅油组分,硅油链段和聚醚链段在表面层中的浓度变化.根据 Beer 定律:

$$R_1 = \frac{A_{1100}}{A_{1492}} = \frac{\epsilon_{1100} bc_{(\text{C-O+Si-O})}}{\epsilon_{1492} bc_{\text{C-H}}} = K_1 \frac{c_{(\text{C-O+Si-O})}}{c_{\text{C-H}}} \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{A_{1261}}{A_{1492}} = \frac{\epsilon_{1261} bc_{\text{Si-CH}_3}}{\epsilon_{1492} bc_{\text{C-H}}} = K_2 \frac{c_{\text{Si-CH}_3}}{c_{\text{C-H}}} \quad (2)$$

$$R_3 = \frac{A_{1100}}{A_{1261}} = \frac{\epsilon_{1100} bc_{(\text{C-O+Si-O})}}{\epsilon_{1261} bc_{\text{Si-CH}_3}} = \frac{\epsilon_{1100} c_{\text{C-O}}}{\epsilon_{1261} c_{\text{Si-CH}_3}} + \frac{\epsilon_{1100} c_{\text{Si-O}}}{\epsilon_{1261} c_{\text{Si-CH}_3}} = K_3 \frac{c_{\text{C-O}}}{c_{\text{Si-CH}_3}} + K_4 \quad (3)$$

聚醚硅油在 1100 cm^{-1} 处,组分中醚键、硅氧键(C—O、Si—O)的振动相互重叠,所以其峰强度(A_{1100})代表了整体聚醚硅油的浓度. R_1 表达了聚醚硅油在表面层中的总浓度. Si—CH₃ 中 C—H 的

振动仅仅出现在硅油链段上, R_2 可以表达表面层中聚醚硅油中硅油链段的浓度. R_3 表达了表面层中, 聚醚硅油中硅油链段和聚醚链段的浓度. K_1 , K_2 , K_3 , K_4 为常数, ϵ 为特征吸收峰的吸收系数, c 为组分浓度.

从图 2 中可以看到, 随着聚醚硅油添加量的逐渐增大, 表面层中聚醚硅油的浓度也不断升高. 但是, 只有聚醚链段可以提高表面极性, 而硅油链段的憎水性较强, 反而不利于聚合物表面亲水性的提高. 因此, 检测表面层中聚醚硅油中聚醚链段和硅油链段的比例, 显得颇为重要. 从图 3 中, 我们检测了 R_2 , R_3 的变化, 可以发现, 尽管随聚醚硅油含量的增加, 表面层中硅油链段的浓度也不断提高, 但是聚醚链段和硅油链段的比例发生很大变化.

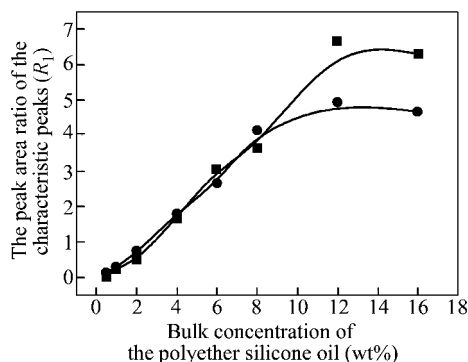


Fig. 2 The curves of the characteristic peak area ratio (A_{1100}/A_{1492} (R_1)) in surface versus the bulk concentration of PSO

The different surface structure, which was contacted to glass (●) and contacted to air (■), was analyzed by ATR-FTIR.

当接触介质是玻璃时, 聚醚硅油的添加量较小时, 表面层中聚醚硅油中聚醚的含量比较高, 而添加量增大后, 聚醚链段的含量不断减小, 这可能与聚醚硅油的相畴尺寸有关^[12]. 此时, 推动聚醚硅油向表面层迁移扩散的主要驱动力是强极性表面(玻璃面)对组分产生的诱导作用. 当接触介质为空气时, 引导聚醚硅油迁移扩散的主要推动力依赖于硅油链段的表面靶向作用, 随聚醚硅油添加量的增多, 表面层中聚醚硅油中聚醚的含量持续增加, 这体现了内在驱动力的持续性和稳定性. 从图 3 可以看出, 醚键(C—O)与碳氢键(Si—CH₃中 C—H 的振动)的强度比值(R_3)都远小于纯聚醚硅油中相应的比值, 表明聚醚硅油中硅油链段具有很强的靶向作用.

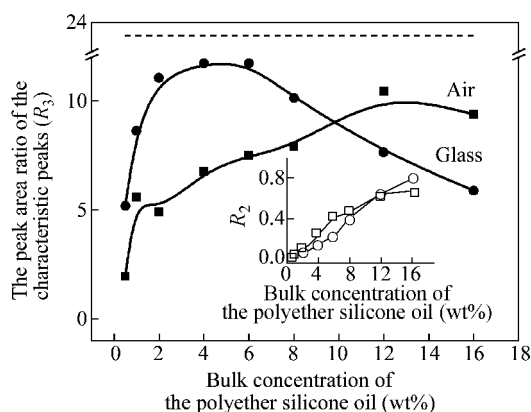


Fig. 3 The curves of the characteristic peak area ratio versus the bulk concentration of PSO

The broken line (---) is the peak area ratio of A_{1100}/A_{261} (R_3) in pure polyether silicon oil; The full curve (●) and inset curve (○) represented the trends of R_2 and R_3 to the bulk concentration of PSO in the surface which was contacted to glass; The full curve (■) and inset curve (□) represented the trends of R_2 and R_3 to the bulk concentration of PSO in the surface which was contacted to air.

2.2 接触介质对聚醚硅油组分在聚醚硅油/聚苯乙烯共混物表面的诱导作用

为了消除在试样制备过程中的溶剂效应, 我们分别用聚四氟乙烯和聚酰亚胺作为接触介质, 把样品在粘流态下退火处理 0.5 h, 进一步研究了不同接触介质对聚醚硅油组分在聚醚硅油/聚苯乙烯共混物表面的诱导迁移作用, 如图 4 所示. 从图 4(a) 可以看出, 不论是用聚四氟乙烯、聚酰亚胺还是空气作为接触介质, 随着聚醚硅油浓度的增加, 迁移到薄膜表面的聚醚硅油的浓度均大大增加. 用聚四氟乙烯作接触介质时, 其表面层中聚醚硅油的浓度和以空气作为接触介质时的浓度比较接近; 图 4(b) 说明, 以空气作为介质时, 迁移扩散到表面层中的硅油链段的浓度是最大的, 聚四氟乙烯次之, 聚酰亚胺最小. 这主要是由于接触介质的表面性质不同所导致, 空气的表面能几乎为零, 聚四氟乙烯的表面能为 16 mNm^{-1} , 聚酰亚胺的表面能为 50 mNm^{-1} , 聚醚的表面能为 44 mNm^{-1} , 有机硅链段的表面能为 22.4 mNm^{-1} ^[10]. 根据表面自由能理论, 当用聚四氟乙烯和空气作为接触介质时, 为了保持体系表面能最低, 硅油链段就会大量向共混物表面迁移; 而当用聚酰亚胺作为接触介质时, 醚键(C—O)链段就会大量向共混物表面迁移. 这些都很好地说明了不同接触介质对聚醚硅油组分在聚醚硅油/聚苯乙烯共混物

表面的选择性扩散的诱导迁移作用有很大影响。

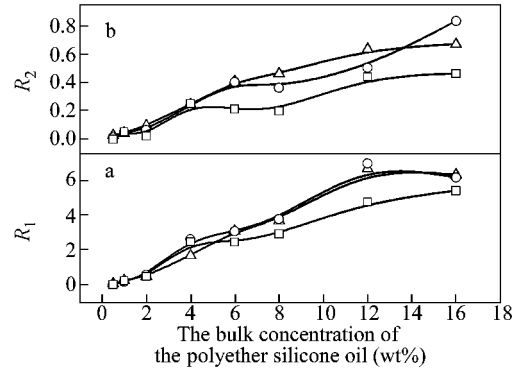


Fig. 4 The curves of the peak area ratio of R_1 and R_2 in surface versus the bulk concentration of PSO
The different surface structure of the samples was analyzed: (○) annealed on polytetrafluoroethylene, (□) annealed on polyimide and (△) the samples without annealing.

由于在聚合物的粘流态下退火,所以热力学因素成为决定表面组成的主要动力。从图 5 中,考察表面层中聚醚硅油中聚醚链段和硅油链段的比例时,可以明显发现,当接触介质为聚酰亚胺时,聚醚链段的含量比较高,空气作为接触介质时,聚醚链段的含量最小,这和图 4 的现象非常吻合,符合‘表面能’理论。从图 5 中可以看出,无论是聚酰亚胺、聚四氟乙烯,还是空气作为接触介质,硅油链段都表现出极好的表面迁移特性,表面层中聚醚链段和硅油链段的比例是远远小于纯聚醚硅油样品中相应的比例,表现出良好的表面靶向作用。

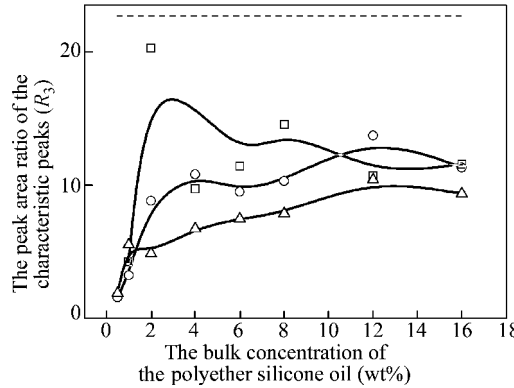


Fig. 5 The curves of the characteristic peak area ratio of R_3 in surface versus the bulk concentration of PSO
The broken line (---) is the peak area ratio of R_3 in pure polyether silicon oil; The different surface structure of the unannealed films (△) and samples with annealing on polytetrafluoroethylene (○) and on polyimide (□) was analyzed by ATR-FTIR.

同时,利用静态接触角法检测了聚合物薄膜

的表面极性。以水和二碘代甲烷作为参比液,检测其接触角。图 6 是以水为参比液测得的不同退火样品的平衡接触角。

在计算聚合物的表面自由能时,通常采用调和平均法,如式(4)所示^[13]：

$$\begin{cases} (1 + \cos\theta_1) \gamma_1 = 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_s^d}{\gamma_1^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_s^p}{\gamma_1^p + \gamma_s^p} \right) \\ (1 + \cos\theta_2) \gamma_2 = 4 \left(\frac{\gamma_2^d \gamma_s^d}{\gamma_2^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_2^p \gamma_s^p}{\gamma_2^p + \gamma_s^p} \right) \end{cases} \quad (4)$$

上式中 θ 是表面接触角,下标 1、2 分别代表第 1、第 2 种参比液,本实验中选用水和二碘代甲烷。 γ^p 和 γ^d 分别是极性分量和非极性分量,参比液是水时,其值分别是 5.07×10^{-2} N/m 和 2.21×10^{-2} N/m 参比液是二碘代甲烷时,其值分别是 6.7×10^{-3} N/m 和 4.41×10^{-2} N/m。

尽管接触角法检测的表面深度远远小于 ATR-FTIR 法,但体现出相同的变化趋势,在退火过程中,聚醚硅油向表面大量富集,导致聚合物样品的表面自由能中的极性分量显著提高(见表 1),有效地改善了聚苯乙烯的表面极性。

The annealed substrates	Table 1 The polar portion of the surface energy of the samples							
	The bulk content of PSO in the blends (wt%)							
	0.50	1	2	4	6	8	12	16
The polar portion of the surface energy/(mNm ⁻¹)								
Air	5.29	5.75	5.79	16.15	22.06	22.73	24.25	26.65
Polytetrafluoroethylene	6.33	6.08	7.60	5.38	12.67	24.46	25.75	33.78
Polyimide	7.29	7.79	8.35	13.40	20.60	26.5	32.00	33.40

2.3 聚醚硅油组分在聚醚硅油/聚苯乙烯共混物薄膜表面的浓度梯度分布^[14]

在聚醚硅油迁移扩散过程中,形成了丰富的表面层结构,这是一般的表面改性方法所无法产生的,利用可变角 ATR-FTIR 法对其表面结构做进一步分析,红外光线的入射角和其检测的深度有如下的关系^[15,16]：

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (5)$$

λ 为入射光线的波长, θ 为入射角, n_1 为反射晶体的折射率, n_2 为光线在样品中的折射率。

利用 R_3 作为参考标准,考察了聚醚硅油中硅油链段在表面层中的分布,以 R_3 作用参考标准,检测了硅油链段在表面层中的浓度梯度。以聚醚硅油在 1100 cm^{-1} 处的波长为基准,入射角为 40.5° 时, $d_p = 4.0238\text{ }\mu\text{m}$,入射角为 40° ,其检测的

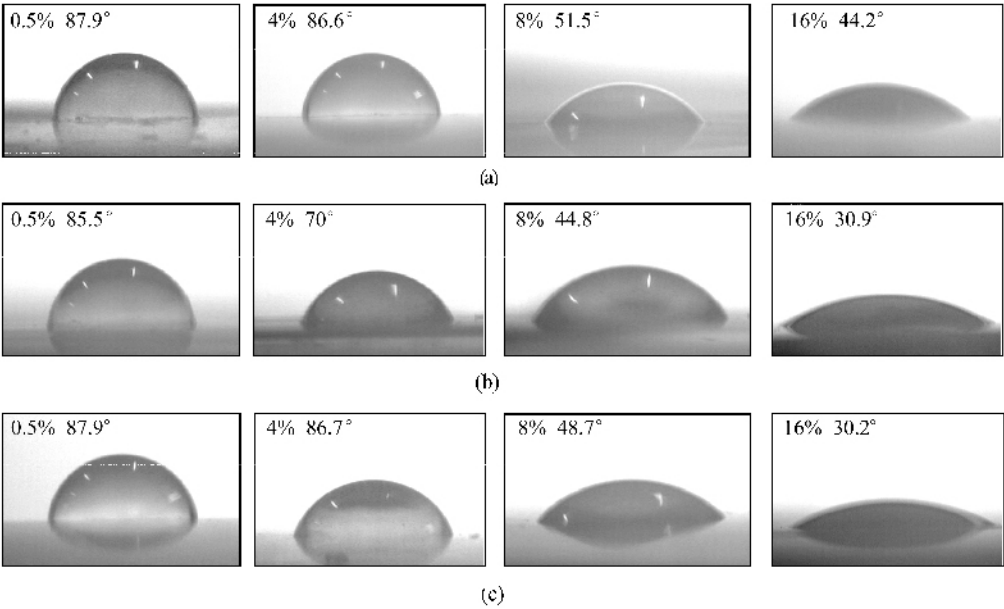


Fig. 6 The water contacted angles of samples annealed on different substrates
a) The annealed substrate : air ;b) The annealed substrate : polyimide ; c) The annealed substrate : polytetrafluoroethylene

深度 $d_p = 5.7534 \mu\text{m}$, 而 40° 入射角的吸收峰强度 A_{40° , 包含了 40.5° 入射角的吸收峰强度 $A_{40.5^\circ}$, 由于红外光谱中吸收峰的强度符合 Boltzmann 叠加原理, $A_{40^\circ} - A_{40.5^\circ}$ 就代表了中间层 ($4.0238 \mu\text{m}$ 至 $5.7534 \mu\text{m}$ 之间) 中组分浓度的变化. 因此利用二者之间的差值可以表达中间层 ($4.0238 \mu\text{m}$ 至 $5.7534 \mu\text{m}$ 之间) 的浓度变化, 如式(6)所示:

$$D_{4.0238 \rightarrow 5.7534} = \frac{A_{1262}(40^\circ) - A_{1262}(40.5^\circ)}{A_{1492}(40^\circ) - A_{1492}(40.5^\circ)} \quad (6)$$

利用此方法, 建立起聚合物表面层中聚醚硅油中的硅油链段的浓度梯度分布, 本实验中采用了 $40^\circ, 40.5^\circ, 41^\circ, 43^\circ, 45^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ 7 个不同的入射角, 依次差减不同入射角时测得的峰强度, 就可以得到表面层中各组分浓度的梯度变化趋势.

$$D_{3.266 \rightarrow 4.0238} = \frac{A_{1262}(40.5^\circ) - A_{1262}(41^\circ)}{A_{1492}(40.5^\circ) - A_{1492}(41^\circ)}$$

$$D_{2.1256 \rightarrow 3.266} = \frac{A_{1262}(41^\circ) - A_{1262}(43^\circ)}{A_{1492}(41^\circ) - A_{1492}(43^\circ)}$$

$$D_{1.6921 \rightarrow 2.1256} = \frac{A_{1262}(43^\circ) - A_{1262}(45^\circ)}{A_{1492}(43^\circ) - A_{1492}(45^\circ)}$$

$$D_{1.2229 \rightarrow 1.6921} = \frac{A_{1262}(45^\circ) - A_{1262}(50^\circ)}{A_{1492}(45^\circ) - A_{1492}(50^\circ)}$$

$$D_{0.8879 \rightarrow 1.2229} = \frac{A_{1262}(50^\circ) - A_{1262}(60^\circ)}{A_{1492}(50^\circ) - A_{1492}(60^\circ)}$$

$$D_{0 \rightarrow 0.8879} = \frac{A_{1262}(60^\circ)}{A_{1492}(60^\circ)}$$

建立不同接触介质上退火时, 梯度浓度 D 与入射深度 d_p 之间的关系, 如图 7 所示, 从图 7 中可以看到, 硅油链段大量富集在最外层表面中, 而且极性介质(玻璃、聚酰亚胺)为接触介质时, 最外层中硅油链段的浓度明显增高, 与之对应, 以聚四氟乙烯为接触介质时, 最外层中硅油的浓度相对较低.

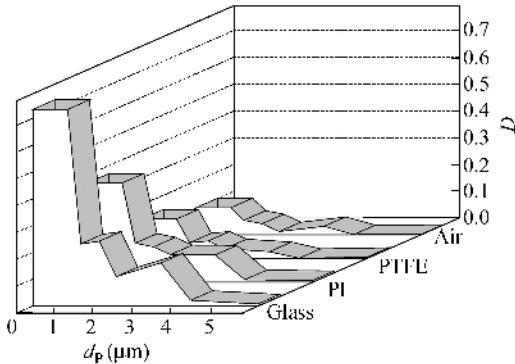


Fig. 7 The surface concentration gradient (D) was detected by varied angle ATR-FTIR on different samples which were respectively annealed on polytetrafluoroethylene, polyimide and glass
The samples without annealing (contacted to air) were also analyzed ; The bulk concentration of the PSO/PS blends was 8% .

同图 4(b) 相比较, 样品在粘流态下长时间退火时, 强极性界面的诱导能力较强, 诱导聚醚链段向表面迁移扩散, 同时牵引大量硅油链段也在表面富集, 但这种诱导作用随距离增加, 衰减的很

快,仅仅影响到最外层的表面层,对较深的表面层组分影响很小,因此其浓度梯度的变化非常剧烈.当以聚四氟乙烯或空气作为接触介质时,尽管缺少了这种诱导作用,但在硅油链段的靶向作用下,聚醚硅油依然向表面迁移,而且浓度梯度的变化较小,最终导致其在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 表面层中的总浓度要高于以聚酰亚胺为接触介质的样品,如图 4(b)所示.所以,不同接触介质的表面性质,对共混物中各组分的迁移扩散所产生的驱动力有很大变化,直接影响了聚合物共混物的表面层结构.

综上所述,不同接触介质的表面性质是影响

聚醚硅油/聚苯乙烯共混物中各组分迁移扩散的重要因素.由于聚醚硅油中硅油链段和聚醚链段都具有靶向作用,无论是强极性接触介质,还是弱极性接触介质,都可以在聚合物表面产生较好的富集效果.

利用变角 ATR-FTIR 法分析了聚醚硅油/聚苯乙烯共混物的表面结构,在退火条件下,极性接触介质的诱导作用较为强烈,但作用距离较短,因此产生的浓度梯度变化非常剧烈.而弱极性表面为接触介质时,表面层中硅油链段的浓度梯度变化比较缓和,且累计总量较多.

REFERENCES

- 1 Guruvanket S, Manoj K, Ashok M R. *Applied Surface Science*, 2004, 236: 278 ~ 284
- 2 Zhao Yan(赵艳), Yang Zhiyi(杨志毅), Yang Wantai(杨万泰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (5): 743 ~ 748
- 3 Wang Zhen(王真), Qiu Ye(邱晔), Hong Pinjie(洪品杰). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1998, 19(3): 486 ~ 488
- 4 Viville P, Thoelen O, Beauvois S, Lazzaroni R, Lambin G, Bredas J L, Koley K, Laude L. *Applied Surface Science*, 1995, 86: 411 ~ 416
- 5 Zhang Jikai(章基凯). *Organosilicon Material(有机硅材料)*. Beijing(北京): Chinese Material Press(中国物资出版社), 1987. 86 ~ 97
- 6 Huang W, Yao Y, Huang Y, Yu Y E. *Polymer*, 2001, 42: 1763 ~ 1766
- 7 Patric J. *Macromolecules*, 1998, 31: 1341 ~ 1347
- 8 Qamardeep S B, David H P, Jeffrey T K. *Macromolecules*, 1988, 21: 2166 ~ 2175
- 9 Daniel E S, Geeta C, Takeshi M, Roberto M N, Paul S, Gerald P, Yves D. *Macromolecules*, 2002, 35: 3017 ~ 3021
- 10 Jan F X R. *Foundation and Application of Polymer Surface(高分子表面的基础和应用)*. Xu Deheng(徐德恒), Xiao Yanfan(肖衍繁), Liu Qingpu(刘庆普), Trans(译). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1990. 245 ~ 261
- 11 Qian Hao(钱浩), Zhu Yafei(祝亚非), Xu Jiarui(许家瑞). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(4): 708 ~ 713
- 12 Qian Hao(钱浩), Xu Jiarui(许家瑞). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 2003, 16(2): 184 ~ 190
- 13 Wu S H. In: Pan Qiangyu(潘强余), Wu Dunhan(吴敦汉), trans(译). *Polymer Interface and Adhesion(高聚物界面与粘合)*. Beijing(北京): Textile Industry Press(纺织工业出版社), 1987. 159 ~ 184
- 14 Qian Hao(钱浩), Lin Zhiyong(林志勇). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2005, 21(2): 236 ~ 239
- 15 Harrick N J. *Internal Reflection Spectroscopy*. New York: Harrick Scientific Corp, 1967. 15 ~ 42
- 16 Francis M M J. *J Polym Sci Part B: Polym Phys Ed*, 1985, 23: 861 ~ 872

THE IMPROVEMENT OF POLARITY OF POLYSTYRENE SURFACE BY THE
SELECTIVE SURFACE MIGRATION OF POLYETHER SILICOME OIL

QIAN Hao, HUANG Shengmei, LIN Zhiyong, ZHANG Yingxue

(¹ College of Material Science and Engineering, ² College of Information Science and Engineering, HuaQiao University, Quanzhou 362021)

Abstract The selective aggregation of the polyether silicone oil (PSO) on the surface of polystyrene (PS) films was investigated by using the contact angle measurement and the attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. By utilizing the “surface target” effect of the chain segments of the silicon oil, the applied efficiency of the macromolecular surface modifier (PSO) was enhanced greatly. Because the chain segments of silicone oil could preferential aggregate on the surface of the PSO/PS blends, it led the polyether chain segments migrated on the surface of the films which took the climacteric role in improving the hydrophilicity of the films. It was also found that the preferential surface migration of PSO was heavily depended on the surface properties of the contact medium. Compared with the different mechanisms of the surface migration, the inducement of polar groups on substrates (glass or polyimide) made more chain segments of polyether aggregated on the blends surface, and the polar portion of the surface energy of the films was increased greatly. Whatever the samples were annealed by polyimide or polytetrafluoroethylene, the concentration of silicon chain segments in the surface was much higher than that in bulk. It certified that the “surface target” effect of the silicon oil chain segments was much intensive in the blends. In the process of surface migration, the abundant surface structure was reconstructed. Because the inducement of the polar substrates was attenuated quickly as the operating distance increased, the surface concentration gradient of PSO declined acutely when the samples were annealed on glass or polyimide. But the surface concentration gradient of PSO altered gently when the samples were annealed on polytetrafluoroethylene.

Key words Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, Contact angle, Concentration gradient, Inducement, Polyether silicone oil, Surface structure, Polystyrene