

低能量链端对聚苯乙烯薄膜铺展和润湿行为的影响*

袁才根

(华东理工大学石油化工学院 上海 201512)

KOBERSTEIN J. T.

(Institute of Material Science, University of Connecticut CT, USA)

摘 要 通过低能量功能端基的表面富集作用,研究了聚苯乙烯(PS)薄膜在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面上的铺展和润湿动力学.用光学显微镜跟踪了PS薄膜的润湿行为,并对高分子熔体膜中非连续部分尺寸的增大速率进行了测定.分别用XPS和AFM对PS薄膜的表面组成和PS液滴的平衡接触角进行了测定.发现具有低表面能的氟碳端基在薄膜表面富集使PS薄膜的表面张力下降,并使PS液滴在PMMA表面上的平衡接触角减小,从而使高分子熔体膜中非连续部分尺寸的增长速率下降,得到了与液液界面铺展和润湿理论一致的实验结果.

关键词 功能端基高分子,铺展和润湿,表面富集

高分子薄膜在微电子、光学材料、涂膜等方面的应用越来越广泛,在这些应用中,需要高分子薄膜始终保持稳定和均匀.根据表面化学理论,可用铺展系数 S 来表示高分子聚合物熔体(A)薄膜在另一表面(B)上的自由能变化:

$$S = -\Delta G = \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) \quad (1)$$

式中 γ_A 和 γ_B 分别为高分子熔体膜A和表面B的表面张力, γ_{AB} 为A和B间的界面张力.当 $S \geq 0$ 时, $\Delta G \leq 0$,高分子熔体A在表面B上铺展润湿,而当 $S < 0$ 时,A在B表面表现为粘附润湿或不润湿,其形态取决于熔体A在表面B上的平衡接触角大小.使用特殊的技术如旋转涂膜,高分子可在其不铺展润湿的表面上形成均匀的薄膜,但是这种薄膜是不稳定的,当体系被加热到高分子的玻璃化温度以上时,由于分子间力的作用,高分子熔体膜将破裂,出现非连续区域,高分子薄膜不再均匀,随着时间的增加高分子熔体膜中非连续部分尺寸不断地增大,当膜中非连续部分尺寸相遇时,高分子熔体就变成孤立的小液滴,达平衡后以液滴的形式稳定地存在.近年来,有关高分子薄膜在不同类型表面上的铺展和润湿行为的报导不断出现,分别从理论^[1-6]和实验^[7-15]上对这一现象作了研究,包括如何使不铺展的高分子熔体膜在另一表面上均匀稳定地存在^[16,17].1992年Reigter^[7]等报道了聚苯乙烯(PS)熔体膜的润湿动力学,考察了膜厚对熔体中非连续部分尺寸、平衡液滴尺寸等的影响.Brocha-wyart^[1]等从理论上研究了液液体系界面上的润湿行为,当上层高分子A和下层高分子B的粘度符合 $\eta_B > \eta_A/\theta_e$ (θ_e 为平衡接触角)时,B熔体在变化过程中表现出固体特性,而当 $\eta_B < \eta_A/\theta_e$ 时,B熔体则在变化过程中表现出液体特性,并得到了一些薄膜中非连续部分尺寸增大速率的理论表达式.Stamn及其合作

者^[16]研究了链端为磺酸钠的聚苯乙烯薄膜在硅片表面的铺展和润湿行为,发现双功能端基聚苯乙烯和高分子量单功能端基聚苯乙烯能在硅片表面形成稳定的薄膜. Klein^[17]等用高分子量 PS 和带功能端基的 PS 同时添加到小分子量聚苯乙烯中,发现可以形成稳定的 PS 膜. 本文研究了带低能量氟碳端基的聚苯乙烯(PS-F)对 PS 在 PMMA 表面上的润湿行为的影响,首次研究了通过低能量基团向薄膜表面的聚集,使 PS 薄膜的表面张力产生变化,从而使 PS 薄膜在 PMMA 表面的润湿行为发生变化,分别考察了 PS-F 的含量和分子量的影响.

1 实验部分

1.1 原料

带低能量功能端基($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$)的聚苯乙烯用阴离子聚合的方法在实验室合成. 合成使用正-丁基锂为引发剂引发苯乙烯聚合,用二甲基十三氟辛基氯硅烷为链终止剂. 聚苯乙烯的分子量和分子量分布由凝胶色谱(GPC)测定. 普通聚苯乙烯(PS 34.5K)从 Polymer Laboratories 购得. PMMA100K 从 Polyscience Co. 购得,所用药品及其有关性能如表 1 所示.

Table 1 Characteristics of the polymer used in this study

Polymer	$M_w(10^{-3})$	M_w/M_n	Source
PMMA100K	100	1.66	Polyscience Co.
PS34.5K	34.5	1.05	Polymer laboratories
PS-F17.3K*	17.3	1.16	
PS-F35.5K*	35.5	1.05	

* PS-F design as fluorocarbon end functional polystyrene with end function $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$

1.2 润湿动力学实验

把一面抛光的硅片切成长方形小块,在溶剂氯仿中用超声波清洗,然后在臭氧环境中用紫外线照射以除去表面的有机物. 膜厚为 52nm 的 PMMA 薄膜由 100K PMMA 的甲苯溶液(10mg/mL)用旋转涂膜法制备于干净的抛光硅片上,然后置于真空干燥箱干燥以除去剩余溶剂. 聚苯乙烯(PS34.5K)薄膜及混有带功能端基聚苯乙烯(PS-F)的高分子薄膜同样采用旋转涂膜方法通过环己烷溶液制备于 PMMA 表面上,这里选择了能溶解 PS 但不溶解 PMMA 的环己烷为聚苯乙烯的溶剂, PS 薄膜厚约为 60nm. 聚合物膜厚用 Woollam Ellipsometers 测定.

将由上述方法制得的高分子双层膜置于恒温 165℃ 的真空烘箱中恒温进行动力学实验,并用 Nikon 反射型光学显微镜摄下不同变化阶段的高分子膜表面照片.

1.3 光电子能谱(XPS)和原子力显微镜(AFM)测定

经旋转涂膜形成的 PS 薄膜在 165℃ 的恒温真空干燥箱中恒温 30min,然后用光电子能谱仪(XPS)测定表面组成, XPS 实验在 Perkin-Elmer XPS 装置上进行. 实验使用 AlK_α X-射线源, 35.75eV 能量,测定高分子聚合物薄膜表面层中氟与碳原子数比(F/C).

PS 薄膜在 165℃ 的恒温真空干燥箱中恒温 3 天以上,使其达到平衡,用原子力显微镜(AFM)测得液滴表面轮廓,经测量和计算得到平衡后 PS 液滴在 PMMA 表面的接触

角,实验使用 Topomatrix 原子力显微镜.

2 结果和讨论

2.1 熔体膜中非连续部分尺寸的增大速率

根据 PS 和 PMMA 的表面张力及它们之间的界面张力值,PS 在 PMMA 表面上形成的薄膜的铺展系数小于零,所以旋转涂膜于 PMMA 表面的 PS 均匀薄膜处于非平衡状态,当被置于其玻璃化温度以上时会破裂,开始时为细小孔,熔体膜的连续性受破坏,出现非连续区域,随着时间的延长非连续部分不断扩大,彼此相遇时发生合并并形成液滴,最后达平衡,得到稳定的小液滴.用光学显微镜摄下不同变化过程的膜表面照片,根据一定时间间隔拍得的膜表面照片上非连续部分的尺寸变化,可得到膜中非连续部分的增长速率.图 1 为含有不同重量百分比 PS-F 的 PS 膜上非连续部分尺寸随时间的变化曲线.分别用了两种不同分子量的带低能量氟碳端基的聚苯乙烯 PS-F17.3K(1a)和 PS-F35.5K(1b)加入到 PS34.5K 中进行了系统的实验.

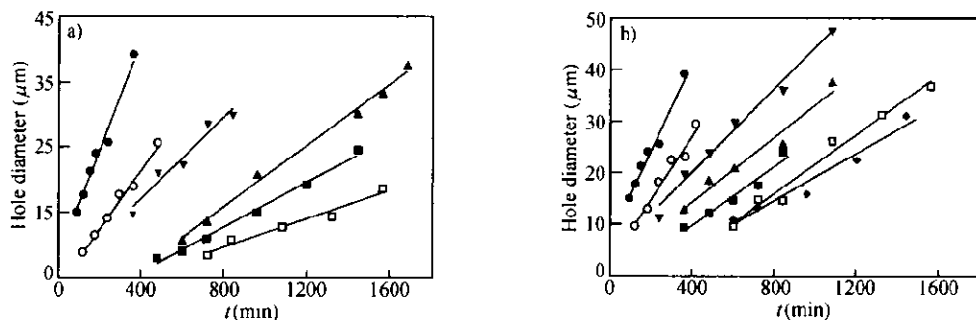


Fig. 1 Hole diameter versus annealing time of a) 34.5K PS/17.3K PS-F and b) 34.5K PS/35.5K PS-F for different PS-F weight fraction in bulk

● 0% PS-F, ○ 5% PS-F, ▼ 10% PS-F, ▽ 20% PS-F, ■ 30% PS-F, □ 50% PS-F, — linear fit

从图中可以看出,在恒温 165℃ 情况下,PS 薄膜将开裂出现非连续区域,其尺寸随恒温时间增加而直线增加,显示有恒定的尺寸增大速率.同时还可以看出,随着 PS-F 的加入,非连续部分尺寸的增大速率明显地降低.含有不同重量百分数 PS-F 的 PS 薄膜中的非连续部分尺寸的增大速率与 PS-F 含量的关系示于图 2,少量 PS-F 的加入即使 PS 膜中非连续部分的尺寸的增大速率明显的下降,随着 PS-F 含量的进一步增加,PS 薄膜中非连续部分的尺寸的增大速率的下降将趋缓.当 PS-F17.3K 的含量达 70% 及纯的 PS-F35.5K 的情况下,PS 薄膜在 165℃ 下恒温 3 天仍能保持稳定均匀.

根据 Brochard-Wyart^[1]对液液双层系统润湿和铺展行为的理论研究,在 $\eta_B > \eta_A/\theta_e$ 的条件下,上层膜中非连续部分尺寸的增长速率可由以下公式表示

$$V = \frac{1}{12\ln\sqrt{2}} \frac{\gamma_A}{\eta_A} \theta_e^3 \quad (2)$$

亦即非连续部分尺寸的增长速率与薄膜的表面张力及平衡接触角的三次方成正比,而与

高聚物的粘度成反比.根据实验中所用高聚物分子量所对应的粘度, $\eta_B > \eta_A/\theta_c$ 的条件成立^[15],PMMA 在恒温过程中表现出类固体性质,其表面不发生变形.将 PS-F 与普通 PS 混合,根据高分子表面动态学原理,聚合物表面能量总是趋于最小化,所以低能量端基会向表面富集,平衡后在表面层形成一定的浓度梯度分布,结果将使 PS 薄膜表面的表面张力下降,从而使熔体膜中非连续部分尺寸的增大速率下降.

2.2 低能基团表面富集的特征

低能量的端基向表面集结的现象可以用

XPS 实验数据加以说明.图 3 为 PS34.5K/PS-F17.3K(50% W/W)和 PS-F100%体系在 165℃ 恒温不同时间后 XPS 测得的表面 F/C 原子数比,由图可以看出对于实验所选分子量的高分子体系,165℃ 恒温 5min,表面层的 F/C 原子数比已达到稳定,说明表面富集已达平衡,在以后的 XPS 实验中,样品首先在 165℃ 恒温 30min,在体系达到迁移平衡但还是连续稳定的情况下测得表面 F/C 原子数比.图 4 给出了普通 PS 中不同含量 PS-F17.3K(4a)和 PS-F35.5K(4b)的体系的表面 F/C 原子比随浓度的变化情况,表面 F/C 原子比随 PS-F 在体系中含量的增加而增大,F/C 原子比在少量 PS-F 加入的情况下很快增大,但随着 PS-F 浓度的进一步增加,其增速减缓.另外在相同浓度下,分子量较低的 PS-F 将使膜表面具有更多低能量基团聚集.由于含氟基团具有较低的表面张力,所以高分子膜的表面张力将随 F/C 原子比的增加而下降.由式(2)可知,表面张力的下降将使 PS 膜中非连续部分尺寸的增长速率下降.

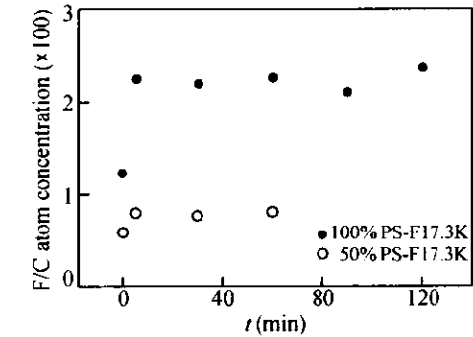


Fig. 3 F/C atom concentration measured by XPS versus annealing time at 165℃ of 50% PS-F17.3K and pure PS-F17.3K

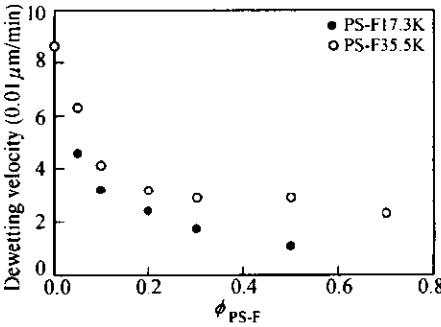


Fig. 2 Dewetting velocity as a function of weight fraction of PS17.3K and PS-F35.5K in the blend with PS34.5K

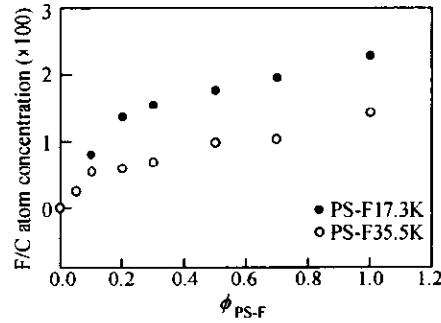


Fig. 4 F/C atom concentration measured by XPS as a function of bulk weight fraction of PS-F17.3K and PS-F35.5K blended with PS34.5K after annealing at 165℃ for 30 min to reach equilibrium segregation

2.3 液滴平衡接触角测定

另一个影响 PS 膜中非连续部分尺寸增长速率的因素是 PS 液滴在 PMMA 表面上的平衡接触角. 用 AFM 测得平衡后 PS 液滴在 PMMA 表面上的轮廓, 通过测定 PS 液滴的高和宽值, 可由式(3)计算得到平衡接触角^[18].

$$\tan(\theta/2) = H/R \quad (3)$$

图 5 给出了由上述方法计算所得的平衡接触角随 PS-F 在体系中浓度的关系, PS-F 的加入使 PS 液滴在 PMMA 表面的平衡接触角快速的下降, 但随着 PS-F 浓度的增大, 平衡接触角下降的速率减小并在高浓度 PS-F 时渐渐趋于稳定, 而且小分子量的 PS-F 使平衡接触角下降程度比大分子量的 PS-F 更为明显. 由式(2)可知, PS 液滴在 PMMA 表面平衡接触角快速的下降亦是 PS 膜中非连续部分尺寸增长速率下降的原因之一.

以上实验考察了 PS/PS-F 体系中表面张力和平衡接触角对膜中非连续部分尺寸增大

速率下降的影响, 可以看出随着体系中 PS-F 含量的增加, 表面张力和平衡接触角呈先快后缓的下降趋势, 这与膜中非连续部分尺寸增大速率下降趋势相吻合, 与式(2)的理论结果相符. 另由式(2)可知, 熔体中非连续区域尺寸增大速率还与高分子熔体粘度成反比. 在分子量为 34.5K 的普通 PS 中加入 PS-F, 如忽略 PS-F 中极少量功能端基对粘度的影响, 分子量为 17.4K 的 PS-F 的加入将使体系的总粘度下降, 由式(2)可知粘度的下降将导致熔体中非连续部分尺寸的增长速率增大, 所以上述熔体中非连续部分尺寸的增大并不是粘度因素引起的, 反而粘度因素抵消了一部分低能量端基影响, 而分子量为 35.5K 的 PS-F 其分子量与 PS34.5K 的普通 PS 接近, 其对粘度的影响可忽略, 所以粘度因素并不会影响上述表面张力和平衡接触角对膜中非连续部分尺寸增大速率下降影响的定性结果.

REFERENCES

- 1 Brochard-Wyart F, Martin P, Roden C. *Langmuir*, 1993, 9:3682~3690
- 2 Nily Dan. *Langmuir*, 1996, 12:1101~1104
- 3 Brochard-Wyart F, Debregeas G, Martin P. *Macromolecules*, 1997, 30:1211~1213
- 4 Martin J I, Wang Z G. *Langmuir*, 1996, 12:4950~4959
- 5 Kenneth R Shull. *Macromolecules*, 1996, 29:8487~8491
- 6 Gay C. *Macromolecules*, 1997, 30:5939~5943
- 7 Reiter G. *Phys Rev Lett*, 1992, 68:75~78
- 8 Zhao W, Ratailarch M H, Sokolov J. *Phys Rev Lett*, 1993, 70:1453~1456
- 9 Redon C, Brzoska J B, Brochard-Wyart F. *Macromolecules*, 1994, 27:468~471
- 10 Genzer Jan, Kramer E J. *Phys Rev Lett*, 1997, 78:4946~4949
- 11 Kerle T, Yerushalmi-Rozen R, Klein J. *Europhys Lett*, 1997, 38:207~212
- 12 Reiter G, Awroy P, Aurray L. *Macromolecules*, 1996, 29:2150~2157

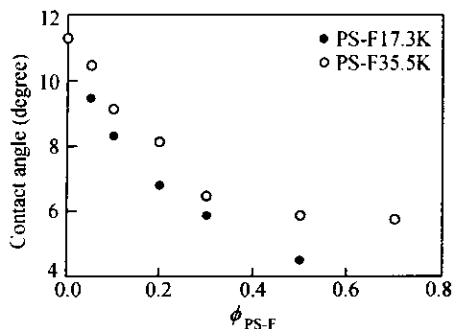


Fig. 5 Equilibrium contact angle of PS blend droplets on PMMA measured by AFM versus bulk weight fraction of PS-F17.3K and PS-F35.5K with PS34.5K which have reached equilibrium after annealed at 165°C more than 3 days

- 13 Silberzan P, Leger L. *Macromolecules*, 1992, 25:1267 ~ 1271
- 14 Faldi A, Composto R J, Winey K I. *Langmuir*, 1995, 11:4855 ~ 4861; *Langmuir*, 1997, 13:1758 ~ 1766
- 15 Qu S, Darke C J, Liu Y, Rafailovich M H, Sokolov J, Phelan K C, Krausch G. *Macromolecules*, 1997, 30:3640 ~ 3645
- 16 Henn G, Bucknall D G, Stamm M, Vanhoorne P, Jerome R. *Macromolecules*, 1996, 29:4305 ~ 4313
- 17 Yerushalmi-Rozen R, Klein J. *Langmuir*, 1995, 11:2806 ~ 2814
- 18 Vitt E, Shull K R. *Macromolecules*, 1995, 28:6349 ~ 6353

THE EFFECT OF LOW ENERGY CHAIN END ON THE DEWETTING DYNAMICS OF POLYMER THIN FILMS

YUAN Caigen

(*Institute of Petrochemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 201512*)

KOBBERSTEIN J T

(*Institute of Material Science, University of Connecticut CT, USA*)

Abstract The dewetting dynamics of polystyrene (PS) blend thin films of low energy fluorocarbon chain end functional PS-F 17.3K and PS-F 35.5K with normal PS 34.5K on the 100K poly(methyl methacrylate) (PMMA) surface have been investigated. Optical microscopy was used to follow the dewetting process. XPS and AFM have been used to detect the surface segregation of fluorocarbon chain end at the surface and the equilibrium contact angle of PS droplet on PMMA. The surface segregation of low energy fluorocarbon chain end increases and the equilibrium contact angle of PS droplet decreases with increasing of the end functional polystyrene bulk fraction and decreasing of molecular weight. The segregation of fluorocarbon chain end to the surface makes the surface tension and equilibrium contact angle decrease. The dewetting velocity of PS films on PMMA was found to decrease as a function of the surface tension and equilibrium contact angle. It is in agreement with the theoretical prediction.

Key words End functional polymer, Polymer wetting, Surface segregation