

甲基丙烯酸-苯乙烯嵌段共聚物的 XPS 研究*

许观藩 方天如 徐素贤

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

对甲基丙烯酸-苯乙烯嵌段共聚物 DMF 溶液涂制膜(接着经过或不经其它溶剂的处理)的 XPS 研究表明, 共聚物本体组成对膜的表面组成没有明显的影响。从 DMF 溶液直接涂膜时, 按照两相模型, PMAA 在表面的面积分数最大可达 0.55。在用溶剂处理时, 膜表面组成基本上决定于所用溶剂的溶解度参数, PMAA 的表面面积分数按下列顺序降低: 水 > 乙醇 > 环己烷 > 石油醚。

关键词 X射线光电子能谱学、甲基丙烯酸-苯乙烯嵌段共聚物、溶液涂制膜

甲基丙烯酸(MAA)-苯乙烯(S)嵌段共聚物是一种双亲共聚物, 其组成之一 PMAA 是强极性的, 而另一组分 PS 则为非极性的。共聚物表面若有 PMAA 的富集, 则表面具有强的亲水性, 反之, 若表面有 PS 的富集, 则具有疏水性。这种表面富集的不同倾向对材料的应用性能具有大的影响, 因而受到重视。

X射线光电子能谱学(XPS)是现代表面科学一个重要的研究手段, 可以在嵌段共聚物表面结构的研究中发挥作用。Thomas 等^[1,2]用 XPS 研究了聚氧化乙烯(PEO)-PS 嵌段共聚物的表面组成和形貌, 发现在用不同溶剂涂膜时, 表面有低表面能组分 PS 的不同程度富集。Clark 等^[3]对聚二甲基硅氧烷(PDMS)-PS 嵌段体系的 XPS 研究表明, 随涂膜溶剂的不同, 具有更低表面能的 PDMS 有不同程度的表面富集。许观藩等^[4]对聚对羟基苯乙烯-聚砜-PDMS 三元嵌段体系的 XPS 研究, 也发现 PDMS 的表面富集现象。

本文所研究的 PMAA-PS 体系, 由于两个组分间的极性相差甚大, 难以找到多个合用的溶剂, 但是二甲基甲酰胺(DMF)是一个适当的溶剂, 用它制备 PMAA-PS 共聚物溶液并涂膜, 在溶剂尚未除去之际, 即用不同溶剂处理, 也使得到的膜表面具有不同组成, 因而可用 XPS 研究其变化规律, 探讨与所用溶剂有关参数的关系。

实 验 部 分

1. 均聚物和嵌段共聚物试样

PS 试样是用阴离子聚合方法以萘钠为引发剂制备的; PMAA 试样是用自由基聚合

* 1988 年 12 月 21 日收到。

方法以偶氮异丁腈作引发剂制备的; PMAA-PS 嵌段共聚物, 通过偶氮异丁腈和一缩二乙二醇合成聚偶氮酯引发剂, 继而合成含有偶氮基的聚苯乙烯预聚物, 然后引发 MAA 而制得^[7]。这些共聚物的组成和粘度数据与均聚物一起列于表 1 中。

表 1 均聚物和共聚物的有关数据

试 样	组成*		[η] (ml/g)**
	PS 重量(%)	PS(mol%)	
PS	100	100	30.9
PMAA	0	0	112
共聚物 A	72.3	68.3	92
共聚物 B	64.1	59.6	116
共聚物 C	41.5	37.0	167

* 共聚物组成由 ¹H-NMR 计算得到; **PS 的 [η] 在甲苯中 25℃ 测得, 其余试样在 DMF 中 30℃ 测得。

2. 共聚物膜试样和基体材料

共聚物膜是涂在 PS 试片上, 用 XPS 研究其自由表面的。由于用铝箔热压的 PS 片表面有大量的氧, 故先用 PS 的苯溶液(浓度约 1g/100ml) 处理, 以获得表面干净的 PS 试片。

共聚物膜试样即在这样的 PS 试片上制取: 把 PS 试片在浓度为 0.5g/100ml 的共聚物 DMF、溶液中浸 5 秒钟, 取出约半分钟后, 分别在水, 乙醇, 环己烷或石油醚等溶剂中浸 5 分钟, 然后在室温真空干燥三天以上。

3. 溶剂

DMF、乙醇、环己烷、石油醚和丙酮均为分析纯试剂; 水为二次蒸馏水。

4. XPS 测量

XPS 测量在英国 VG 公司的 ESCALAB MKII 型电子能谱仪上进行, 以 Mg K_{α1,2} X 射线作激发源, 功率为 14kV × 20mA, 还能为 20eV。用微机 Apple IIe-VGS 1000 数据系统录谱和作数据处理。以试样本身的烃类碳的结合能作为能量标准, 取作 285.0 eV。

结果和讨论

为了便于共聚物的研究, 我们首先来看两个均聚物的 XPS 结果, 如图 1 和表 2 所示。可以看到, 在 PS 的 C_{1s} 谱中, 主光电离峰较窄, 在主峰的高结合能侧 6.7eV 处有一宽的携上 (Shake up) 伴峰, 在本文中我们将它单记为 C_{su}。同时看到 PS 表面只有少量的氧。PMAA 的 C_{1s} 谱为双峰结构, 289.1eV 处较小的峰来自羧基碳 COOH, 其 O_{1s} 谱为一宽峰, 是由于羧基中两个不同化学环境中氧的贡献。

三种嵌段共聚物膜经过不同溶剂处理后, 其光电子能谱有相似的变化规律, 故在图 2 中仅给出共聚物 B 的 C_{1s} 谱随溶剂变化的情形。可以看到 C_{1s} 谱的变化主要反映在 C_{1s} (COOH) 和 C_{su} 的相对强度变化上。表 3 的数据更清楚地显示这种变化。

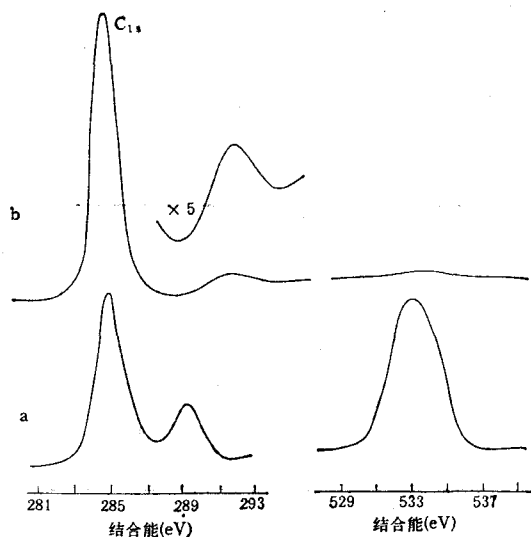


图1 均聚物的 XPS 谱

a. PMAA; b. PS.

表2 均聚物的 C_{1s} 和 O_{1s} 光电子结合能及有关数据

试 样	结合能 (eV)			原子比* C/O	强度比**	
	C_{1s}	C_{su}	O_{1s}		C_{su}/C_{1s}	$\frac{C_{1s}(285.0)}{C_{1s}(289.1)}$
PS	285.0	291.7	~533	90.0	0.078	—
PMAA	285.0, 289.1	—	532.7	2.12	—	3.34

* C/O 原子比是用本实验室测定的 O_{1s} 与 C_{1s} 光电离相对灵敏度 (2.97) 从强度数据计算得到的; ** C_{1s} (285.0)/ C_{1s} (289.1) 为 PMAA 之 C_{1s} 谱中 285.0 和 289.1 eV 处峰强度比。

表3中的 PMAA/PS 摩尔比是用两种方法计算得到的, 一种为从原子比 C/O, 用 $4/(C/O - 2)$ 计算; 另一种则从 C_{1s} 谱的分峰结果, 用 $8I_2/(I_1 - 3I_2 + I_3)$ 计算得到, 其中 I_1, I_2 和 I_3 分别为 285.0, 289.5 和 291.7 eV 处的峰强度, 亦即烃类碳, 羧基碳和来自 PS 的携上伴峰的强度。在图2中已给出 C_{1s} 谱分峰情况, 其具体数据见表4。

从图2以及表3和4的数据, 可以发现这样的规律, 第一, 表面 PMAA 的相对量按处理溶剂水>乙醇>环己烷>石油醚的顺序依次降低; 第二, 从 C/O 原子比计算的 PMAA/PS 摩尔比都大于从 C_{1s} 谱分峰结果所得到的相应值。下面将分别讨论之, 同时在此要说明一点, 各试样表面均检测不到 N_{1s} 信号, 即这些数据没有受到可能残留的 DMF 的干扰。

第一, 关于表面 PMAA 相对含量随溶剂的变化, 按水、乙醇、环己烷、石油醚的顺序降低, 这个顺序正是这些溶剂的溶解度参数依次降低的顺序。如图3所示的表面 PMAA/PS 摩尔比(用 C_{1s} 谱分峰结果得到)随溶剂的溶解度参数作有规律的变化, 是很有意义的, 也是容易理解的。

表 3 嵌段共聚物膜在不同溶剂处理后表面组成的变化*

试 样	处理溶剂	原子比 C/O	表面 PMAA/PS 摩尔比		本体 PMAA/PS 摩尔比
			从 C/O	从 C_{1s} 分峰	
共聚物 A	无	5.14	1.27	1.00	0.46
	水	6.93	0.81	0.60	
	乙醇	8.28	0.64	0.31	
	环己烷	20.1	0.22	0.20	
	石油醚	55.8	0.07	0.00	
共聚物 B	无	5.46	1.17	1.11	0.68
	水	6.01	1.00	0.66	
	乙醇	8.82	0.59	0.27	
	环己烷	21.1	0.21	0.12	
	石油醚	175	0.00	0.00	
共聚物 C	无	4.21	1.81	1.38	1.70
	水	6.84	0.83	0.65	
	环己烷	29.2	0.15	0.14	
	石油醚	195	0.00	0.00	

* 表中无共聚物 C 乙醇处理数据, 因该共聚物可溶于乙醇。

表 4 嵌段共聚物膜试样 C_{1s} 谱的分峰结果*

试 样	处理溶剂	相对强度, %			$C_{su}/C_{1s}(PS) \times 10^2$
		I_1	I_2	I_3	
共聚物 A	无	89.9	8.3	1.8	2.8
	水	90.6	5.7	3.7	5.0
	乙醇	93.3	3.4	3.3	4.0
	环己烷	91.1	2.3	6.6	7.8
共聚物 B	无	88.9	8.9	2.2	3.5
	水	91.5	6.2	2.3	3.2
	乙醇	92.9	3.0	4.1	4.9
	环己烷	93.5	1.4	5.1	5.7
共聚物 C	无	88.8	10.2	1.0	1.7
	水	89.8	6.1	4.1	5.7
	环己烷	91.7	1.7	6.6	7.6

* 石油醚处理试样的 C_{1s} 谱没作进一步处理, 其与 PS 的相近。

当膜试样直接从 DMF 溶液干燥而不经任何上述溶剂处理时, 其表面 PMAA 浓度最大, 而 DMF 的溶解度参数低于水而接近于乙醇的值, 因而不符合图 3 的规律。产生这一情况的原因还不清楚, 但可以作一些初步的推测。一方面, 从 DMF 溶液直接干燥, 实际上是水和 DMF 联合作用的结果, 即从空气中吸收了湿气, 这一点可以从膜在空气中很快变得不透明看出。另一方面, DMF 比水和乙醇这两个对 PMAA 有较大亲和力的溶剂难以挥发, 因而可能对 PMAA 链段向表面的聚集, 在深度上有较大的效果, 即在使 PMAA 向表面移动方面有更大的动力学效果。

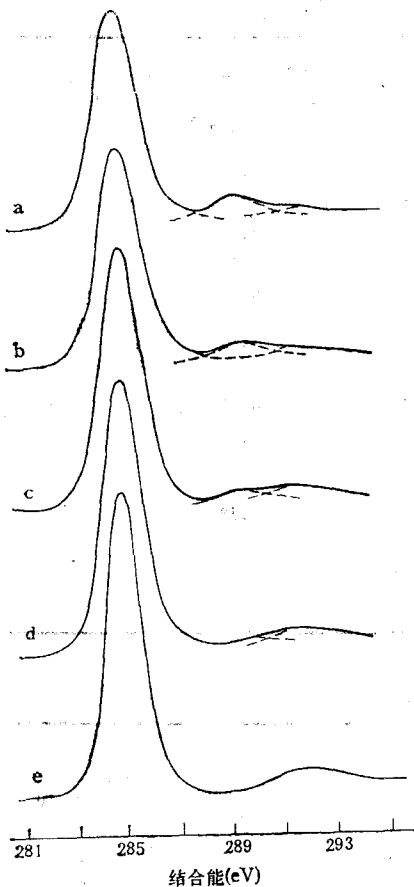


图2 不同溶剂处理的共聚物B之 C_{1s} 谱
(a) 无, (b) 水, (c) 乙醇, (d) 环己烷,
(e) 石油醚

从图3和表3还可看到一个令人感兴趣的现象,即尽管三种共聚物的本体组成相差较大,但表面组成基本上只与处理溶剂有关,而不决定于本体组成。

第二,从 C/O 原子比计算的 $PMAA/PS$ 值大于从 C_{1s} 谱分峰结果所得到的,表3的数据清楚表明了这一点。我们认为这可能是由于试样表面吸附水的作用,这样就使 O_{1s} 峰强度大于应有的值而使 C/O 偏低和 $PMAA/PS$ 偏高,而吸附水对 C_{1s} 谱的分峰结果则没有影响。吸附水的存在,对于 $PMAA-PS$ 体系,特别是其外表面存在 $PMAA$ 链段时,可能是难以避

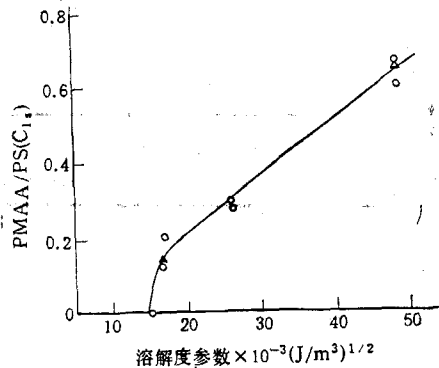


图3 共聚物表面组成与溶剂的溶解度参数的关系
-●-共聚物 A, -○-共聚物 B,
-▲-共聚物 C

免的,即使在高真空环境下也是不易完全除去的;同时一些实验事实也支持这一点。从 O_{1s} 谱的峰形来看,因为试样本身的氧有两种状态,且数目相等,故 O_{1s} 谱应为一个对称的宽峰,而实际上 O_{1s} 谱不很对称;从 C_{1s} 谱分峰结果可以得到 $C_{1s}(COOH)$,从而计算的 $C(COOH)/O$ 原子比都或多或少低于理论值(0.5),说明有一些不来自羧基的氧存在。吸附水非常可能存在于膜的最外层,若确是如此,内层能级 O_{1s} 峰与类内层能级 O_{2s} 峰的强度比,会大于氧原子均匀分布时的比值^[6]。实测结果正是如此,本实验室对含氧均聚物试样测得 $O_{1s}/O_{2s} = 28 \pm 2$,而 $PMAA-PS$ 体系的实测值为 33—40。

现在我们来分析试样在分析器中表面碳污染可能对上述两个计算值产生的影响。从表2的数据看, PS 的强度比 $C_{su}/C_{1s} = 0.078$,与文献值相近^[1]; $PMAA$ 的 $C/O = 2.12$, $C_{1s}(285.0)/C_{1s}(289.1) = 3.34$,稍稍大于理论值 2.00 和 3.00,这些数据说明试样表面有污染碳存在,但不严重,同时 C/O 为 2.12 也暗示可能存在吸附水。若对污染碳作校正,将使从 C_{1s} 谱分峰所得到的 $PMAA/PS$ 值增大,但也使 C/O 值降低而使 $PMAA/PS$ 值增大。设在污染碳存在时,污染碳在 I_1 中所占的分数为 x ,则校正后 $I'_1 = I_1(1 - x)$,则

PMAA/PS 值, 从分峰结果为 $8I_2/(I'_1 - 3I_2 + I_3)$, 从 C/O 值计算为 $4/(r - 2)$, 这里 $r = (I'_1 + I_2 + I_3) \cdot C/O$. 我们曾设 $x = 0.05, 0.1, \dots$ 一直到 0.5 (实际上不可能这么严重), 计算表明, 从 C/O 得到的 PMAA/PS 值始终大于分峰结果. 因此, 以上的讨论一方面支持吸附水影响的存在, 另一方面说明从 C_{1s} 谱分峰所得结果较为可靠, 它只是在碳污染不严重时, 稍稍低于实际值.

在上面的讨论中已指出, O_{1s}/O_{2s} 值高于氧原子均匀分布时的值是由于吸附水的存在, 这是合理的解释, 如果认为是由于 PMAA 链段本身在 XPS 采样深度 ($\sim 5\text{nm}$) 内分布不均匀, 即集中于试样外表面造成的, 则从能量角度考虑是不太现实的. 而且从扫描电子显微镜照片 (图 4) 来看, PMAA 和 PS 分别形成独立的相是更可能的, 对于 PMAA 与 PS 这两种基本不互溶的高分子来说也是合于一般规律的. 溶剂的处理则使

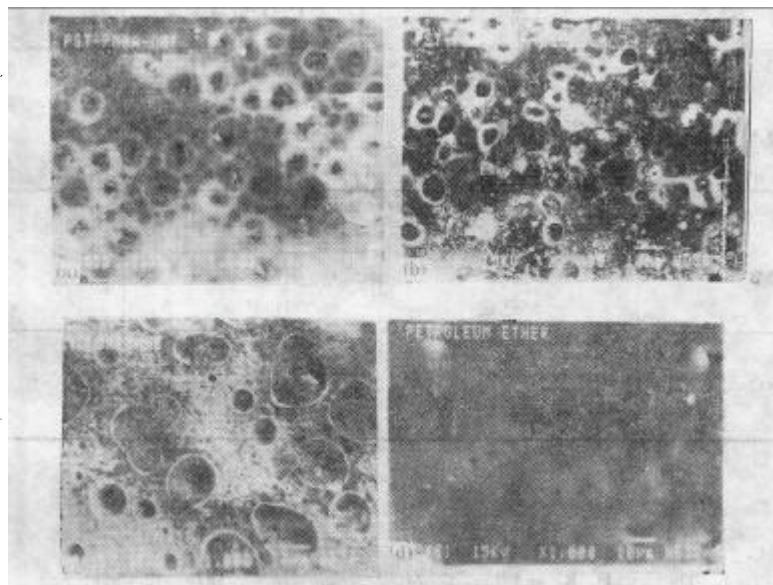


图 4 不同溶剂处理的共聚物 B 的 SEM 照片
(a) 无; (b) 水; (c) 环己烷; (d) 石油醚

PMAA 相在表面层所占的比例有所变化^[7]. 基于这种两相模型, 可以粗略估算 PMAA 在表面的面积分数 f .

设表面每一微相的厚度都大于 5nm , 则有下列关系:

$$C/O = \frac{N_{PS}^C \cdot (1 - f) + N_{PMAA}^C \cdot f}{N_{PMAA}^O \cdot f} \quad (1)$$

其中 N_{PS}^C , N_{PMAA}^C 分别为 PS, PMAA 相中碳原子密度, N_{PMAA}^O 为 PMAA 相中氧原子密度, 可以用下式求得:

$$N_i = nN\rho_i/M_i \quad (2)$$

其中 ρ_i 为 i 相的密度, M_i 为 i 单体分子量, n 为单体中某原子的数目, N 为 Avogadro 常数. 表 5 数据即为用式(1), 并用 $\rho_{PS} = 1.05\text{g/cm}^3$ 和 $\rho_{PMAA} = 1.305\text{g/cm}^3$ 计算的结果. 这些 f 值随溶剂变化的趋势是与图 4 一致的, 同时表 5 的数据表明, PMAA 的面积分数低于 0.55, 考虑到 C/O 值可能偏低, 实际的面积分数可能还要稍小一些.

最后,我们讨论携上伴峰的相对强度。从共聚物膜试样 C_{1s} 谱的分峰,可以得到 C_{ss} 的强度(表 4 中的 I_3),并可计算共聚物中 PS 相的 C_{ss}/C_{1s} (PS) 强度比(见表 4),数据表明,这个值往往低于 0.078。Thomas 等^[2]对 PEO-PS-PEO 三嵌段共聚物的研究中曾发现 C_{ss} 强度偏低的现象,认为可能是 PEO 的非晶区与 PS 部分互溶的结果,即 PEO 中醚氧的给电子性使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁几率降低,正如同聚对甲氧基苯乙烯中甲氧基的作用一样^[8]。PMAA-PS 体系是否存在相似的作用还不能断言,但 C_{ss} 相对强度的降低,以及 $C_{1s}(\text{COOH})$ 光电子结合能的增加(从均聚物的 289.1eV 增到共聚物 289.5eV),似乎暗示了羧基与苯环间某种相互作用的可能性。

表 5 共聚物膜试样表面 PMAA 的面积分数

试 样	处理溶剂	C/O 原子比	f
共聚物 A	无	5.14	0.46
	水	6.93	0.35
	乙醇	8.28	0.30
	环己烷	20.1	0.13
共聚物 B	无	5.46	0.43
	水	6.01	0.40
	乙醇	8.82	0.28
	环己烷	21.1	0.12
共聚物 C	无	4.21	0.55
	水	6.84	0.35
	环己烷	29.2	0.09

参 考 文 献

- [1] Thomas, H. R. and O'Malley, J. J., *Macromolecules*, 1979, 12, 323.
- [2] O'Malley, J. J., Thomas, H. R. and Lee, G. M., *Macromolecules*, 1979, 12, 996.
- [3] Clark, D. T., Peeling, J. and O'Malley, J. M., *J. Polym. Sci., Chem.*, 1976, 14, 543.
- [4] 许观藩、郑国栋,科学通报,1988,33,1637.
- [5] 方天如、徐素贤、雷彦,“第七届长春化学讨论会多相聚合物学术会议论文摘要汇集”,长春,1988,(13).
- [6] Clark, D. T., “Characterization of Metal and Polymer Surfaces”, Ed. Lee, L. H., Academic Press, New York, 1977, 2, p. 5.
- [7] 方天如、许观藩、徐素贤,“全国第一次 LB 膜学术交流会论文集”,开封,1988.
- [8] Clark, D. T. and Dilks, A., *J. Polym. Sci., Chem.*, 1977, 15, 15.

AN XPS STUDY ON METHACRYLIC ACID-STYRENE BLOCK COPOLYMERS

XU Guanfan, FANG Tianru and XU Suxian

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

An XPS study was performed on films of methacrylic acid-styrene block copolymers (PMAA-b-PS) which were cast from DMF solutions, without or with subsequent solvent treatment. The results showed that the bulk compositions of the block copolymers had little, if any, influence on the surface compositions of the films. Direct casting from DMF solutions resulted in the highest fractional area coverages of PMAA at the surfaces according to a two-phase model, reaching a value of 0.55. In the cases of solvent treatment, the surface compositions were basically dependent on the solubility parameters of the solvents used and the fractional area coverages of PMAA at surfaces decreased in the order of water > ethyl alcohol > cyclohexane > petroleum ether.

Key words XPS, Methacrylic acid-styrene block copolymers, Solution cast films