



论文

分子水平研究不同嵌段结构苯乙烯/丁二烯共聚物的表面结构

赵玉荣^①, 陈天宇^①, 左彪^①, 严卓华^①, 王新平^{①*}, 沈之荃^②^① 教育部先进纺织材料与制备技术重点实验室; 浙江理工大学化学系, 杭州 310018^② 教育部高分子合成与功能构造重点实验室; 浙江大学高分子科学研究所, 杭州 310027

*通讯作者, E-mail: wxinping@yahoo.com

收稿日期: 2009-12-31; 接受日期: 2010-02-08

摘要 利用具有准单分子层灵敏度的和频振动光谱(SFG)、原子力显微镜(AFM)和接触角(CA)测定技术研究链结构和溶剂对苯乙烯(S)/丁二烯(B)嵌段共聚物表面准分子层化学结构形成的影响。结果表明, 两嵌段共聚物 SB 比三嵌段共聚物 SBS 更有利于聚丁二烯(PB)组分在膜表面富集。利用 PB 的选择性溶剂环己烷做溶剂时, SB 膜表面层完全由纯的 PB 组分组成, 而 SBS 表面则是聚苯乙烯(PS)与 PB 二组分共存。利用 PS 的选择性溶剂甲苯做溶剂时, SB 与 SBS 表面都是 PS 与 PB 二组分共存, 其中 SBS 表面 PS 组分的含量更高。原因是由于溶剂影响嵌段共聚物分子在溶液中的构象从而影响溶剂挥发后聚合物表面结构的形成。

关键词苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物
链结构
成膜溶剂
表面结构
和频振动光谱

1 引言

高分子的表面性质由表面几个纳米层化学组成、物理结构决定^[1]。近些年来, 嵌段共聚物和共混物表面结构的研究吸引了大量科学家的关注^[2, 3]。多组分聚合物体系表面组成通常不同于本体, 低表面能的组分会富集到聚合物的表面, 以满足界面能最低这一热力学要求。嵌段共聚物由化学结构截然不同的聚合物连接在一起, 这种结构限制了各组分的运动自由度。同时嵌段之间的不相容性会导致微相分离, 形成部分有序、具有明确几何形状的微区^[4]。然而本体内的微相分离是否影响表面的结构, 这是材料科学工作者普遍关心的问题。

到目前为止, 对共聚物表面结构已经进行了大量的研究^[5-10]。但对表面结构的形成过程、影响因素的了解还非常有限。加上表征技术的限制, 有时还会

出现不同的报道。苯乙烯-丁二烯(或异戊二烯)嵌段共聚物作为黏合剂和密封材料广泛应用于制鞋业、密封材料、汽车部件、家用电器等方面^[11, 12]。其表面的化学结构将直接影响材料黏附、摩擦及润湿等表面性能, 引起了人们的广泛关注^[9, 13]。一般来说纯组分的表面能决定着共聚物中优先离析表面的组分^[3]。溶剂缓慢挥发浇铸的^[6]或经退火处理^[7, 8]的苯乙烯/异戊二烯二嵌段共聚物(SI)与苯乙烯/丁二烯两嵌段共聚物(SB)膜表面结构都遵守热力学定则, 低表面能的 PB 段或聚异戊二烯段(PI)覆盖在共聚物膜的最外层, 与共聚物的组成、分子量、成膜溶剂等无关。苯乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)与苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)膜在甲苯蒸气的处理下也得到同样的结果^[14, 15]。

然而偏离热力学定则的情况常有发生。Turturro 等^[10]在利用 TEM 研究溶液浇铸的 SB 二嵌段共聚物

薄膜时发现, PB 与 PS 二组分在共聚物最表面层共存. SBS 甲苯溶液浇铸膜表面也发现同样的情况^[13]. 对于其他体系, 如 PS/PEO^[16]、BAPC/PDMS^[17]这种情况时有报道. 事实上浇铸膜表面结构形成依赖于热力学参数与动力学参数共同作用的一个精妙平衡^[10]. 溶剂性质和成膜速度等都会影响这一平衡, 最终影响聚合物膜的表面结构^[17, 18]. 众所周知, 聚合物的分子量很大, 很难达到真正热力学平衡态^[19]. 研究一般情况下, 最容易形成的表面结构, 对于实际应用更具有指导意义.

由于原位表征表面结构的技术手段的缺乏, 制约了科学研究者对聚合物表面结构方面知识的理解. 近些年来发展起来的和频振动光谱(Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy, SFG)技术是从分子水平研究聚合物表面结构的理想工具. 它具有单分子层灵敏度^[20], 可以原位研究物质表面或界面几层分子的分子结构、基团取向、分子微结构等方面的信息^[21, 22], 已经显示出强大的功能. 本论文主要利用 SFG、AFM、接触角等原位测定的手段, 研究在溶液浇铸成膜的情况下, 成膜溶剂对 SBS 三嵌段共聚物与 SB 二嵌段共聚物表面化学结构的形成的影响.

2 实验部分

2.1 材料与试剂

聚苯乙烯-聚丁二烯(SB)二嵌段共聚物和聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)均购于美国 Aldrich 公司. 环己烷为分析纯, 购于浙江杭州高品精细化工有限公司. 甲苯为分析纯, 购于浙江三鹰化学试剂有限公司. 聚合物及溶剂的相关参数见表 1 与表 2.

表 1 成膜溶剂及其与聚合物相互作用参数 (χ)^[9, 23, 24]

溶剂	沸点(°C)	Γ (dyn/cm)	δ (J/cm ³) ^{1/2}	$\chi_{PS-solvent}$	$\chi_{PB-solvent}$
环己烷	81	24.3	18.2	0.5322	0.3417
甲苯	111	28.5	16.8	0.3469	0.4018

表 2 聚合物及其浇铸膜的表面结构与性质

	M_w	PS(wt%)	$\gamma^{[25]}$ (dyn/cm)	水的接触角(θ_s)	
				环己烷	甲苯
PS	280,000	100	40.7	—	90.0±1.1
SBS	140,000	30	—	98.2±0.5	90.2±0.8
SB	74,000	30	—	102.2±1.9	94.9±0.9
PB	420,000	0	31	104.4±2.0	—

2.2 样品的制备

分别配制 SB, SBS 质量百分数为 5% 的环己烷与甲苯溶液, 过滤备用. 均聚物 PB 以环己烷为溶剂, PS 以甲苯为溶剂.

将聚合物的环己烷溶液浇铸在载玻片上, 上盖培养皿使溶剂缓慢挥发^[26], 并在洁净工作台上放置 48 h, 干后在 40 °C 真空干燥 24 h 备用. 聚合物的甲苯溶液浇铸成膜是将聚合物溶液均匀涂于载玻片上, 在洁净工作台上放置 48 h 溶剂自然挥发成膜, 然后在 40 °C 真空干燥 24 h 备用.

SFG 样品采用相同方法, 在熔融石英片上制备.

2.3 接触角的测定

样品表面润湿性能利用静态和动态接触角来表征. 在 DSA 10-MK2 液滴分析仪(Krüss 公司, 德国)上进行, 湿润介质为水. 静态接触角(θ_s)采用躺滴法测量, 水滴体积为 3 μ L.

动态接触角采用轴对称滴形分析法(Axisymmetric Drop Shape Analysis-Profile, ADSA-P)测量^[27]. 测定时将注射针尖置于水平放置的液滴中, 连续缓慢增大液滴体积, 当液滴体积缓慢增大时, 气-液-固三相接触线将向外扩张, 液滴形状将发生变化. 计算机根据拉普拉斯方程(Laplace equation)等运算, 计算得到接触角 θ 、滴体积 V 、三相线接触处半径 R 等信息.

2.4 AFM的测定

样品表面的相位分析采用轻敲模式在 XE-100 原子力显微镜(PASI 公司, 韩国)上进行, 测试条件为室温下湿度 45%~50%.

样品表面的力-位移(force-distance, F-D)谱图测量利用接触模式(contact mode, C-AFM)进行. 实验采用 NSC36B 硅探针, 力常数为 0.45~5.0 N/m, Z 方向上针尖逼近速率和针尖撤离速率均为 100 nm/s. 所得的 F-D 曲线斜率为 1×1 μ m 大小的区域上 25 个测量点的平均值. 所列出的 F-D 曲线为曲线斜率和 pull-off force 的值为接近平均值的其中一个测量点的曲线. 所有 F-D 谱图测试均使用同一根探针.

图 1 为 AFM 接触模式下 F-D 谱图的示意图. 水平坐标轴表示针尖与样品间的相对位移, 垂直坐标轴表示针尖与样品间相互作用力的大小, 也就是微悬

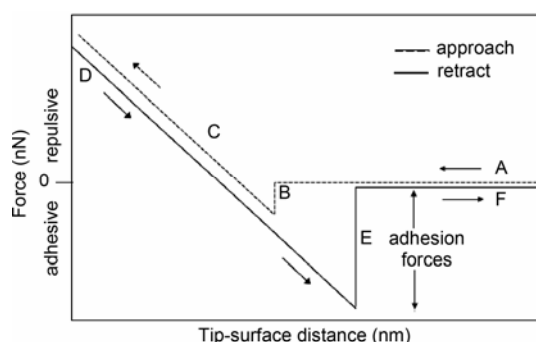


图1 AFM接触模式下 Force-Distance 力学曲线及其原理示意图

臂的偏折程度. 根据针尖与样品的相互作用, F-D 曲线包含一个逼近-回撤的周期. 图中虚线为针尖逼近样品时的过程, 实线代表针尖远离样品时的过程. 箭头指示力曲线进行的方向. A 段为针尖逐渐靠近样品, 两者无接触, 微悬臂没有发生偏转的零力线. 当针尖非常接近样品表面时, 由于来自样品的吸引力, 针尖突然跳跃式地同样品接触(B 点). 随后, 针尖继续相对样品运动并压入样品表面(C 段). 这段为力学曲线中逼近部分, 由这段曲线的斜率可以获得聚合物表面弹性模量的信息^[28]. 当针尖所受力达到设定值后针尖开始回撤, 但样品对探针尖黏附力比微悬臂弹性力大, 针尖仍处于接触区域(D 段). 当样品相对探针尖距离逐渐增大, 出现弹性力超过黏附拖拽力的瞬间而位移还未变化时, 探针尖再次发生突跳与样品表面完全脱离(E 点). 跳离点距零力线的线程即 pull-off force 值, 可以反映跳离点距零力线的线程表征样品表面黏附力的大小^[29], 它的值与表面张力、样品表面黏附针尖的伸缩性有关^[30]. 从这一曲线, 可以得到反映样品表面结构的信息.

2.5 SFG的测定

和频振动光谱(SFG)分析在和频振动光谱系统(EKSPLA 公司, 立陶宛)上进行. 实验方法见我们已报道的论文^[31]. 激光脉冲频率为 50 Hz, 脉冲宽度约为 30 ps. 和频光谱测量的可见光(visible)波长 $\omega_1 = 532$ nm, 入射角度 $\beta_1 = 60^\circ$. 红外光(IR)波长调谐范围为 1000 到 4300 cm^{-1} , 线宽 $< 6\text{cm}^{-1}$, 入射角度 $\beta_2 = 55^\circ$, 可见和红外光在样品界面同时同空间交叠, 产生和频信号. 本文收集了 ssp 与 ppp 偏振组合下(ssp 依次代表和频信号的偏振、可见激光的偏振与红外激

光的偏振)的 SFG 谱图, 光谱测量波长范围是 $\omega_2 = 2800\sim 3100\text{ cm}^{-1}$, 扫描步长为 5 cm^{-1} , 每一点的累加次数为 300 次(6 s).

3 结果与讨论

3.1 不同嵌段结构苯乙烯/丁二烯共聚物的表面润湿行为

接触角是固液、固气和气液分子相互作用的直接体现, 是目前获得聚合物表面结构及其变化最有效、最敏感的方法之一^[32]. 表 2 为 PB、SB、SBS 和 PS 用环己烷或甲苯浇铸成膜的静态接触角. 用环己烷做溶剂时, SB 膜表面水接触角(102.2°)与 PB 膜的(104.4°)接近, 而 SBS 膜的水接触角为(98.2°), 介于 PB 膜和 PS 膜(90.0°)之间. 用甲苯做溶剂时, SB 和 SBS 膜的水接触角都明显偏低, SBS 膜接触角只有 90.2° , 与 PS 膜基本无差别.

Neumann 认为用轴对称滴形分析法(ADSA-P)测量前进接触角时, 可以更灵敏的监测引起高分子表面非理想化的细微因素, 更真实准确的反映高分子表面的结构和性质^[33, 34]. 这一方法正在广泛地被用来研究高分子表面的细微结构^[35-37]. 图 2 和图 3 为各种浇铸膜的接触角随液滴体积的变化. 由图可以看出 SB 环己烷溶液浇铸膜表面前进接触角与 PB 的类似, 存在 stick-slip 现象. 即随着水滴体积的缓慢线性增加, 接触角从 105° 增加到 112° 时, 水滴与膜接触的三相线半径值基本为恒定值 0.42 cm (stick 现象). 当水滴体积继续增加时, 接触角从 112° 降低到 106° , 水滴与膜接触的三相线半径也迅速增加到 0.45 cm (slip 现象). 然而, SBS 的环己烷浇铸膜、SB 和 SBS 的甲苯浇铸膜表面接触角随液滴体积变化的情况与 PS 膜表面的情况相似. 随着水滴体积的缓慢线性增加, 接触角基本为以稳定值. 只是用甲苯做溶剂时, SB 膜的接触角(102.9°)高于 SBS 膜(95.0°), 而 SBS 膜用环己烷做成膜溶剂时(102.1°)高于甲苯溶剂(95.0°). 这些与静态接触角测定结果基本一致. Neumann 等^[36, 37]研究了大量的聚合物体系后认为聚合物表面接触角的 stick-slip 现象与其表面结构密切相关. Zhao 等^[38]在研究混合聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与(聚苯乙烯)(PS)分子刷在硅片上自组装时发现, 接触角的值能很好反映表面化学组成的变化. 所以可以推测环己烷作

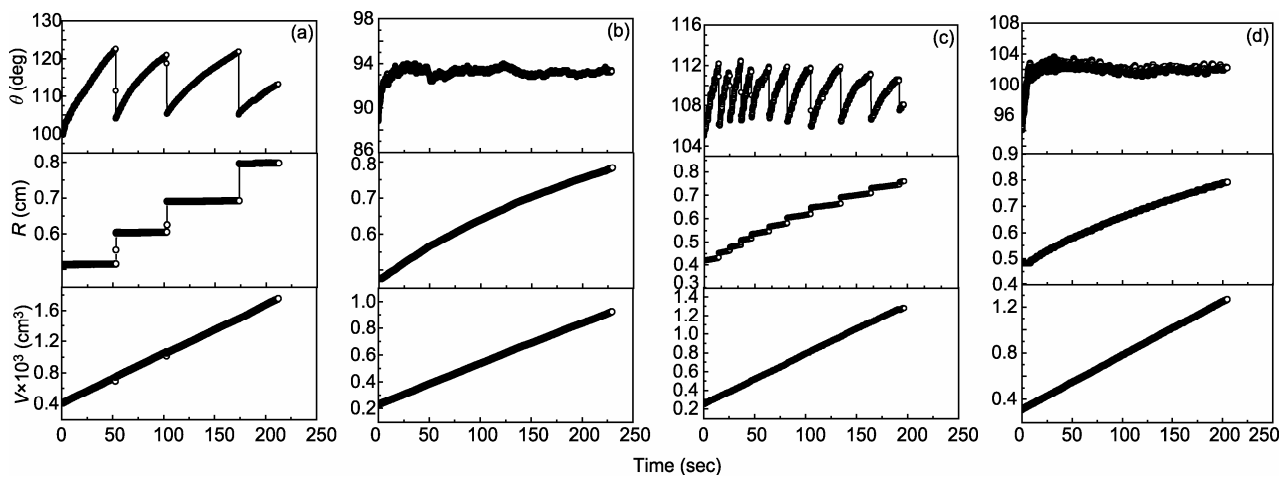


图2 PB (a)、PS (b)浇铸膜及 SB (c)、SBS (d)环己烷溶液浇铸膜表面水的前进接触角、三相线半径、滴体积随时间的变化曲线

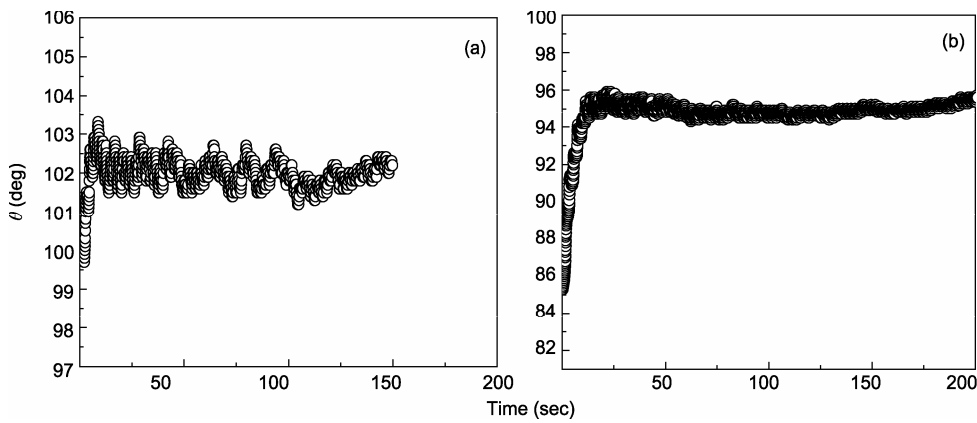


图3 SB (a)、SBS (b)甲苯溶液浇铸膜表面水的前进接触角

溶剂时, SB 的表面化学结构与 PB 接近, 而 SBS 表面则 PB 和 PS 二组分共存. 用甲苯做溶剂时 SBS 的表面化学结构与 PS 接近, 而 SB 的表面则 PB 和 PS 二组分共存.

3.2 不同嵌段结构苯乙烯/丁二烯共聚物的表面结构

利用 AFM 技术对 SB 与 SBS 膜表面进行分析(图 4). 发现成膜溶剂不管是环己烷或是甲苯, 二嵌段共聚物 SB 比三嵌段共聚物 SBS 容易分相. 相图中亮区对应于 PB 富集区域, 暗区对应于 PS 富集区域^[26]. 由此可以发现环己烷为溶剂时 SB 膜形成了 PB 为连续相的非常有序的层状结构, 而甲苯为溶剂时形成了 PS 为连续相的 PB 为柱状的有序结构. 利用 AFM 接触模式测量针尖与样品的相互作用即测量 Force-Distance(F-D)曲线能够提供丰富的表面化学组成的

信息^[39]. 图 5 为不同嵌段结构苯乙烯/丁二烯共聚物用环己烷和甲苯浇铸成膜表面典型的 F-D 曲线. 对它们的数值进行总结见表 3. 从表 3 中可以看出, 力-位移曲线 approach 部分斜率为 SB (环己烷) < SBS(环己烷) < SB (甲苯) < SBS(甲苯). F-D 曲线 pull-off force 值的大小顺序与 approach 部分的斜率一致.

Noel 等^[40]利用 AFM 的 F-D 谱图研究不同末端基的自组装单分子层(SAMs)表面时发现, pull-off force 的大小与基团的表面能有着良好的关联性. 当用表

表 3 不同膜表面 AFM 力曲线中逼近部分曲线的斜率和 pull-off force

	Slope of the F-D		Pull-off force (nN)	
	环己烷	甲苯	环己烷	甲苯
SBS	0.52±0.06	0.73±0.06	50.09 ±6.94	81.03±9.02
SB	0.34±0.04	0.57±0.04	39.90±5.06	59.42±7.81

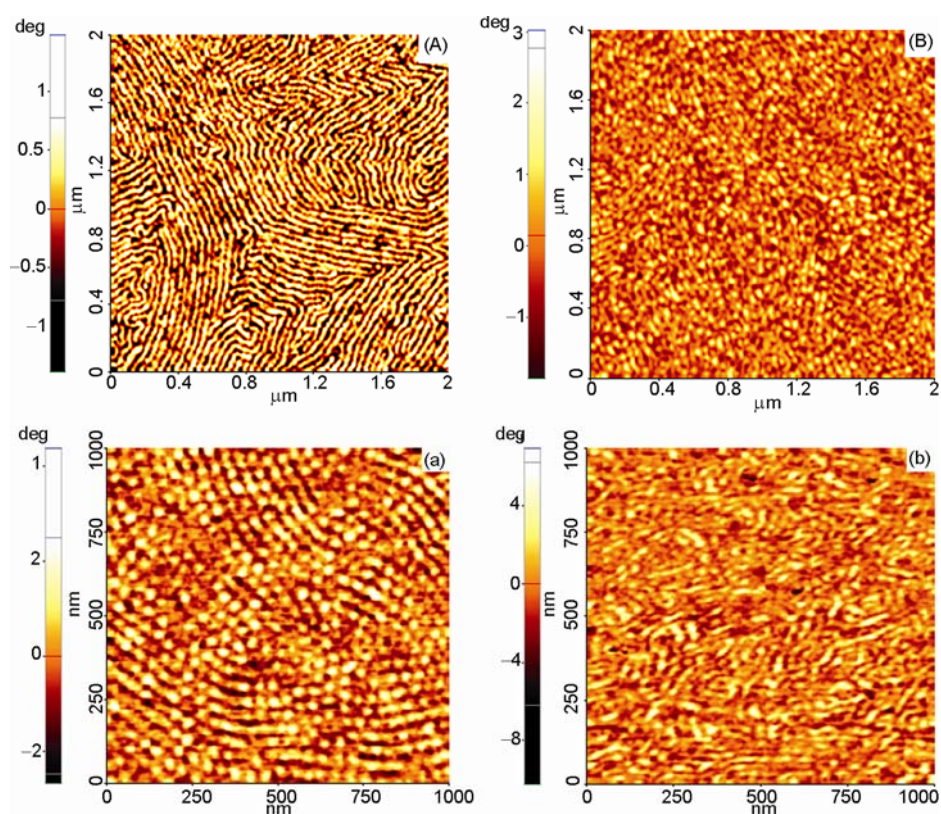


图 4 SB(A, a)与 SBS(B, b)膜表面的 AFM 相图. (A, B) 环己烷为溶剂, (a, b) 甲苯为溶剂

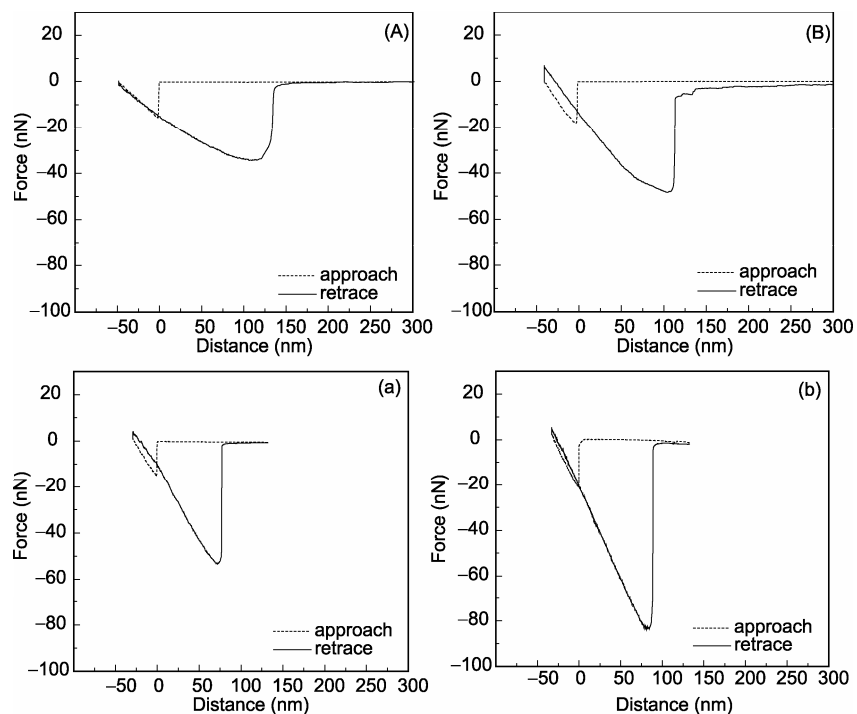


图 5 SB (A, a)与 SBS (B, b)膜表面 AFM 探针单次 approach(.....) 和 retrace(—)的 F-D 曲线. (A, B) 环己烷为溶剂, (a, b) 甲苯为溶剂

面能较小的全氟甲基 ($-\text{CF}_3$)、甲基($-\text{CH}_3$)作为末端基时, pull-off force 比较小; 而用表面能较大的氨基 ($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)作为末端基时, pull-off force 比较大. 研究认为从 pull-off force 数值的大小就可以比较微观表面能, 从而判断最表面层的化学组成. pull-off force 还可以推测表面 T_g . 研究不同温度下丙烯酸叔丁基酯表面的 F-D 曲线发现, 表面链段活性随着温度的升高而增加. 样品与针尖之间的黏附力即 pull-off force 也随着升高, 在 T_g 附近 pull-off force 值会有一个突变^[41]. Somorjai 等^[42]用 F-D 曲线研究不同温度下聚丙烯(PP)膜表面发现, F-D 曲线 approach 部分斜率与膜表面软硬度有关, 膜表面硬度越大, approach 部分斜率越大. 研究 PB 和 PMMA 共混膜发现, 相图亮的 PB 区域 F-D 曲线逼近部分的斜率明显比较小^[43]. 研究 PB 和 PS 共混膜的到相似的结果^[39]. 所以从这里可以推测, 无论是三嵌段还是二嵌段使用环己烷作溶剂比甲苯有利于 PB 在聚合物表面的富集. 使用相同溶剂时, 二嵌段共聚物 SB 比三嵌段共聚物 SBS 有利于 PB 在聚合物表面的富集.

为了进一步从准分子层水平了解聚合物表面的组成, 利用 SFG 技术研究不同溶剂成膜的 SB 与 SBS 表面谱图, 结果见图 6 和图 7. 研究发现, 环己烷为溶剂时(图 6), SB 与 PB 表面的 SFG 谱图相似. 在 ssp 偏振谱图上, 2840、2910 和 3000 cm^{-1} 3 处有吸收峰; 在 ppp 偏振谱图上, 2965 cm^{-1} 处有强的吸收峰. SBS 膜表面除此之外, 还在 ssp 和 ppp 偏振谱图上分别在 3062 和 3026 cm^{-1} 处出现了吸收峰. 而对于甲苯为成膜溶剂的 SB 与 SBS 膜表面的 SFG 谱图基本相似(图

7). 在 ssp 偏振谱图上, 在 2840、2910、3000 和 3062 cm^{-1} 处出现强的吸收峰; 在 ppp 偏振谱图上, 在 2965、3026、2875、3062 cm^{-1} 处出现强的吸收峰. 2840 和 2910 cm^{-1} 处的吸收峰分别为聚合物骨架上 $-\text{CH}_2-$ 的 C-H 对称伸缩振动和反对称伸缩振动^[44]; 3000 cm^{-1} 附近的宽峰为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的 C-H 伸缩振动^[45]; ppp 偏振谱图上 2965 cm^{-1} 处可能为 1,2-PB 中 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 上 CH_2 的对称伸缩振动^[46]. 3062 和 3026 cm^{-1} 两处吸收峰分别为苯环 ν_2 和 ν_{20b} 振动模式吸收峰^[47]. 以上的所有结果都说明无论哪种溶剂成膜 SBS 膜表面层为 PB 与 PS 二组分共存. 而在 SB 二嵌段共聚物以环己烷为溶剂时聚合物表面只有纯 PB 组分存在; 以甲苯为溶剂时其表面为 PB 与 PS 二组分共存. 同时不管哪一种溶剂, SB 比 SBS 更有利于 PB 向表面离析.

在苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物中 PB 组分的表面能为 31 dyn/cm, 低于 PS 组分 40.7 dyn/cm 的表面能(见表 2). 所以在溶液的固化过程中, PB 组分向表面富集, 且富集程度受动力学控制. 溶剂的挥发速度是一个比较重要的影响因素. 挥发速度快, 溶液迅速固化会使 PB 组分来不及向表面运动就被冻结, 富集程度降低. 从表 2 中可以看出, 环己烷与甲苯的沸点分别为 81 $^{\circ}\text{C}$ 和 110.6 $^{\circ}\text{C}$, 两者的关联度不大. 如环己烷的蒸汽压最高, 但 PB 组分在其表面的富集程度最高. 另一个重要的影响因素是聚合物中 PB 组分的在固化过程中向界面迁移的速度, 这与聚合物分子在溶液中的聚集状态、气/液界面结构等密切相关. de Gennes 研究溶剂对旋涂膜表面形貌时发现, 除了溶剂的蒸气压(挥发速率)外, 占据在气液界面的分子影

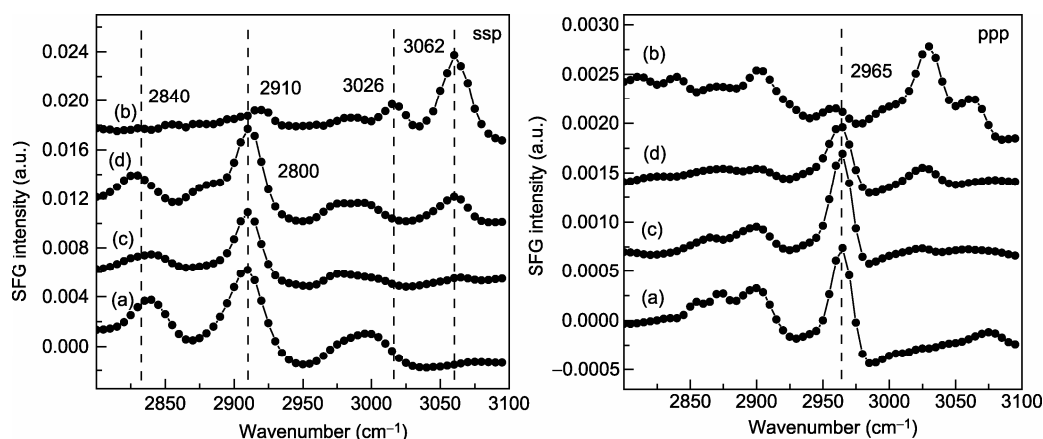


图 6 PB (a)、PS (b)膜及 SB (c)与 SBS (d)环己烷溶液浇铸膜表面 ssp 偏振和 ppp 偏振的 SFG 谱图

响形成聚合物表面的形貌, 而聚合物的表面能 γ_p 与溶剂的表面能 γ_s 之间的差别影响着聚合物溶液气/液界面的结构^[24, 48]. 为了解溶液的界面结构, 一方面我们研究了高分子溶液的表面张力, 发现 SBS 和 SB 溶液的表面张力与纯溶剂的表面张力一致. 另一方面利用 SFG 技术研究了聚合物的环己烷溶液与甲苯溶液的气液界面结构(图 8). 可以看出, 纯溶剂的谱图与高聚物溶液的谱图完全相同. 这就是说由于环己烷和甲苯的表面能均低于 PS 与 PB, 所以聚合物溶液的气液界面完全由溶剂分子占据. 但是在环己烷溶液中, 由于 PB 段与溶剂的相容性比 PS 段好(见表 1), 所以 SB 二嵌段共聚物中的 PS 段易被 PB 段包埋, 而 PB 链伸向溶剂中. 当环己烷溶剂逐渐挥发后, 伸向溶剂的 PB 便固化成聚合物的最表面层^[49]. 对于 SBS 三嵌段共聚物, 由于 PS 段在聚合物的两端, 一方面限制了整个包埋的效果, 另一方面端基效应, 两者会促使

一定量的 PS 在固化时与 PB 一起存在在聚合物的表面. 甲苯做溶剂时, 由于 PS 与甲苯之间的相容性好(见表 1), PB 会有一定程度的包埋^[18], 限制其向表面离析. 造成 SBS 三嵌段共聚物的表面基本上是以 PS 组分存在. 这就造成了在相同溶剂时, 二嵌段 SB 比三嵌段 SBS 有利于 PB 向表面富集. PB 的选择性成膜溶剂有利于 SB 与 SBS 中的 PB 组分向表面富集.

4 结论

本文主要利用具有准分子层灵敏度和频振动光谱技术研究了链结构、成膜溶剂对苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物表面结构形成的影响. 结果发现, 二嵌段共聚物 SB 比三嵌段共聚物 SBS 有利于 PB 组分在表面富集. 同时发现对于二嵌段共聚物 SB 只有在 PB 的选择性溶剂环己烷成膜时, 其表面层化学结构才为是

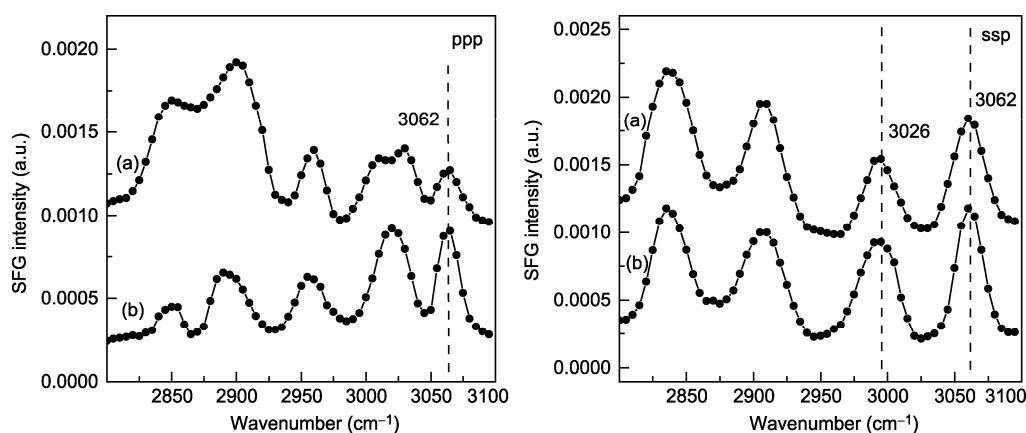


图 7 SB (a)与 SBS (b)甲苯溶液浇铸膜表面 ssp 偏振和 ppp 偏振的 SFG 谱图

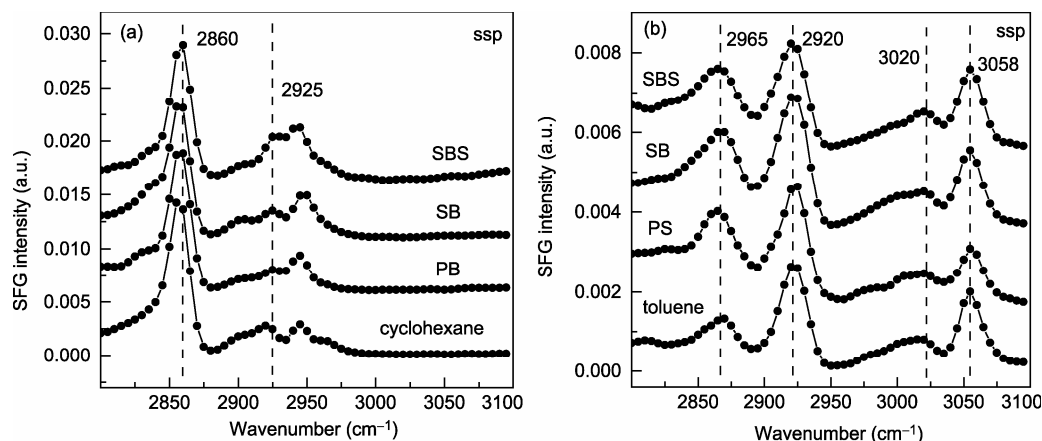


图 8 SB, SBS, PB 的环己烷溶液(a)和 SB, SBS, PS 的甲苯溶液(b)表面 ssp 偏振的 SFG 谱图

纯的 PB 组分. 三嵌段共聚物 SBS 无论是 PB 的选择性溶剂环己烷还是 PS 的选择性溶剂甲苯成膜, 其最表面层都是由 PB 与 PS 二组分共存. 以上结果说明, 尽管在聚合物表面的形成过程中, 由界面能最低这

一热力学因素控制. 动力学因素在表面结构的形成过程中, 常常也起着很重要的作用. 这对于重新认识材料加工过程与条件对表面结构与性能的影响具有重要意义.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20874089 & 20704038)、长江学者和创新团队发展计划(IRT0654)和高分子合成与功能构造教育部重点实验室(2009MSF04)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Dreher WR, Singh A, Urban MW. Effect of perfluoroalkyl chain length on synthesis and film formation of fluorine-containing colloidal dispersions. *Macromolecules*, 2005, 38: 4666—4672
- 2 Ni HG, Xue DW, Wang XF, Zhang W, Wang XP, Shen ZQ. Composition and solution properties of fluorinated block copolymers and their surface structures in the solid state. *Sci China Ser B-Chem*, 2009, 52: 203—211
- 3 Neto C, James M, Telford AM. On the composition of the top layer of microphase separated thin PS-PEO films. *Macromolecules*, 2009, 42: 4801—4808
- 4 Gallot BRM. Preparation and study of block copolymers with ordered structures. *Adv Polym Sci*, 1978, 29: 85—156
- 5 黑延琳, 邓懋, 叶秀云, 倪华钢, 叶鹏, 王新平, 沈之荃. 成膜溶剂与氟化嵌段共聚物膜的表面富集行为. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, 39: 1627—1637
- 6 Hasegawa H, Hashimoto T. Morphology of block polymers near a free surface. *Macromolecules*, 1985, 18: 589—590
- 7 Ishizu K, Fukuyama T. Horizontally oriented microdomains of block copolymers by means of segment-segment interactions. *Macromolecules*, 1989, 22: 244—248
- 8 Ishizu K, Yamada Y, Fukutomi T. Orientation on microdomains of diblock copolymers. *Polymer*, 1990, 31: 2047—2052
- 9 Huang HY, Hu ZJ, Chen YZ, Zhang FJ, Gong YM, He TB. Effects of casting solvents on the formation of inverted phase in block copolymer thin films. *Macromolecules*, 2004, 37(17): 6523—6530
- 10 Turturro A, Vacca P, Viola GT, Gattiglia E. Free surface morphology of block copolymers: 1. Styrene-butadiene diblock copolymers. *Polymer*, 1995, 36: 3987—3996
- 11 Severtson SJ, Wang XP. Development of environmentally benign pressure-sensitive adhesive systems via modification of substrate properties. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 5668—5675
- 12 Phillips JP, Deng X, Stephen RR. Nano- and bulk-tack adhesive properties of stimuli-responsive, fullerene-polymer blends, containing polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene and polystyrene-*block*-polyisoprene-*block*-polystyrene rubber-based adhesives. *Polymer*, 2007, 48: 6773—6781
- 13 Kim G, Libera W. Kinetic constraints on the development of surface microstructure in SBS thin films. *Macromolecules*, 1998, 31: 2670—2672
- 14 Saraf FR, Niu S, Stumb E. Spontaneous planarization of nanoscale phase separated thin film. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 4425—4427
- 15 Shi Z, Han M, Song F, Zhou J, Wan J, Wang G. Hierarchical self-assembly of silver nanocluster arrays on triblock copolymer templates. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 18154—18157
- 16 Thomas HR, O'Malley JJ. Surface studies on multicomponent polymer systems by X-ray photoelectron spectroscopy. Polystyrene/poly(ethylene oxide) diblock copolymers. *Macromolecules*, 1979, 12: 323—329
- 17 Zhao N, Xie QD, Weng LH, Wang SQ, Zhang XY, Xu J. Superhydrophobic surface from vapor-induced phase separation of copolymer micellar solution. *Macromolecules*, 2005, 38: 8996—8999
- 18 Chen X, Gardella JA Jr, Cohen RE. Surface study of diblock copolymers of poly(dimethylsiloxane) and Nylon-6 by electron spectroscopy for chemical analysis. *Macromolecules*, 1994, 27: 2206—2210
- 19 Russell TP. Surface-responsive materials. *Science*, 2002, 297: 964—967
- 20 Shen YR. *The Principle of Nonlinear Optics*. New York: Wiley, 1984
- 21 Lu R, Gan W, Wu BH, Zhang Z, Guo Y, Wang HF. C-H stretching vibrations of methyl, methylene and methine groups at the vapor/alcohol ($n = 1-8$) interfaces. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 14118—14129
- 22 Wang J, Woodcock SE, Buck SM, Chen CY, Chen Z. Different surface-restructuring behaviors of poly(methacrylate)s detected by SFG in water. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9470—9471

- 23 Azizian S, Bashavard N. Surface tension of dilute solutions of alkanes in cyclohexanol at different temperatures. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 2422—2425
- 24 Strawhecker KE, Kumar SK, Douglas JF, Karim A. The critical role of solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films. *Macromolecules*, 2001, 34: 4669—4672
- 25 Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, Eds. *Polymer Handbook*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999
- 26 Zhang QL, Tsui OKC, Du BY, Zhang FJ, Tang T, He TB. Observation of inverted phases in poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) triblock copolymer by solvent-induced order-disorder phase transition. *Macromolecules*, 2000, 33: 9561—9567
- 27 McHale G., Shirtcliffe NJ, Newton MI. Contact-angle hysteresis on super-hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2004, 20: 10146—10149
- 28 Opdahl A, Koffas TS, Sadovsky EA, Kim I J, Somorjai GA. Characterization of polymer surface structure and surface mechanical behaviour by sum frequency generation surface vibrational spectroscopy and atomic force microscopy. *J Phys Condens Matter*, 2004, 16: R659—R677
- 29 Jung J, Kim KW, Na K, Kaholek M, Zauscher S, Hyun J. Fabrication of micropatterned gold nanoparticle arrays as a template for surface-initiated polymerization of stimuli-responsive polymers. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 776—780
- 30 Sheiko SS. Imaging of polymers using scanning force microscopy: From superstructures to individual molecules. *Adv Polym Sci*, 2000, 151: 61—174
- 31 Wang XF, Ni HG, Xue DW, Wang XP, Feng RR, Wang HF. Solvent effect on the film formation and the stability of the surface properties of poly(methyl methacrylate) end-capped with fluorinated units. *J Colloid Interf Sci*, 2008, 321: 373—383
- 32 Kwok DY, Neumann AW. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv Colloid Interf Sci*, 1999, 81: 167—249
- 33 Kwok DY, Gietzelt T, Grundke K, Jacobasch HJ, Neumann AW. Contact angle measurements and contact angle interpretation. 1. Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and a goniometer sessile drop technique. *Langmuir*, 1997, 13: 2880—2894
- 34 Kwok DW, Leung A, Li A, Lam CNC, Wu R, Neumann AW. Low-rate dynamic contact angles on poly(*n*-butyl methacrylate) and the determination of solid surface tensions. *Colloid Polym Sci*, 1998, 276: 459—469
- 35 Wang XP, Chen ZF, Shen QZ. Dynamic behavior of polymer surface and the time dependence of contact angle. *Sci China Ser B-Chem*, 2005, 48: 553—559
- 36 Tavana H, Yang GC, Yip CM, Appelhaus D, Zschoche S, Grundke K, Hair ML, Neumann AW. Stick-slip of the three-phase line in measurements of dynamic contact angles. *Langmuir*, 2006, 22: 628—636
- 37 Kwok DY, Li A, Neumann AW. Low-rate dynamic contact angles on poly(methyl methacrylate/ethyl methacrylate, 30/70) and the determination of solid surface tensions. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1999, 37: 2039—2051
- 38 Zhao B, Haasch RT, MacLaren S. Solvent-induced self-assembly of mixed poly(methyl methacrylate)/polystyrene brushes on planar silica substrates: molecular weight effect. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6124—6134
- 39 Raghavan D, Gu X, Nguyen T, VanLandingham M, Karim A. Mapping polymer heterogeneity using atomic force microscopy phase imaging and nanoscale indentation. *Macromolecules*, 2000, 33: 2573—2583
- 40 Noel O, Brogly M, Castelein G, Schultz J. *In situ* determination of the thermodynamic surface properties of chemically modified surfaces on a local scale: An attempt with the atomic force microscope. *Langmuir*, 2004, 20: 2707—2712
- 41 Tsui OKC, Ho JYL, Ng TK, Xiao XD, Wang XP. Studying surface glass-to-rubber transition using atomic force microscopic adhesion measurements. *Macromolecules*, 2000, 33: 4198—4204
- 42 Opdahl A, Hoffer S, Mailhot B, Somorjai GA. Polymer surface science. *Chem Rec*, 2001, 1: 101—122
- 43 Raghavan D, VanLandingham M, Gu X, Nguyen T. Characterization of heterogeneous regions in polymer systems using tapping mode and force mode atomic force microscopy. *Langmuir*, 2000, 16: 9448—9459
- 44 Opdahl A, Phillips RA, Somorjai GA. Surface segregation of methyl side branches monitored by sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy for a series of random poly(ethylene-co-propylene) copolymers. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 5212—5220
- 45 Wu ZL, Hao ZX, Ying PL, Li C, Xin Q. An IR study on selective hydrogenation of 1,3-butadiene on transition metal nitrides: 1,3-butadiene and 1-butene adsorption on Mo₂N/γ-Al₂O₃ catalyst. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 12275—12281
- 46 Dickie RA, Carter III RO, Hammond JS, Parsons JL, Holubka JW. Substrate effects on the oxidative crosslinking of a polybutadiene coating. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1984, 23: 297—300
- 47 Gautam KS, Schwab AD, Dhinojwala A, Zhang D, Dougal SM, Yeganeh MS. Molecular structure of polystyrene at air/polymer and solid/polymer interfaces. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 3854—3857
- 48 de Gennes PG. Solvent evaporation of spin cast films: "crust" effects. *Eur Phys J E*, 2002, 7: 31—34
- 49 Zhao N, Zhang XY, Zhang XL, Xu J. Simultaneous tuning of chemical composition and topography of copolymer surfaces: Micelles as building blocks. *Chem Phys Chem*, 2007, 8: 1108

The molecular level investigation on surface structures of styrene/butadiene block copolymers with different chain architecture

ZHAO YuRong¹, CHEN TianYu¹, ZUO Biao¹, YAN ZhuoHua¹, WANG XinPing¹ & SHEN ZhiQuan²

1 Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China

2 Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Ministry of Education; Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract: The effects of chain architecture and solvents on the surface structure of styrene(S)/butadiene(B) block copolymers were investigated by contact angle measurement, atomic force microscopy (AFM) and sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG). The results showed that PB component in SB diblock copolymer was segregated easier on the outmost surface than that in SBS triblock copolymer. When PB selective solvent cyclohexane was used, the surface of SB was completely covered by PB component and the surface of SBS was composed of both PB and PS components. When PS selective solvent toluene was used, both SB and SBS surfaces were composed of PB and PS components with a relatively higher PS content. We believe that the resulting surface structure after solidification was controlled by the conformation of copolymer chains in their solutions.

Keywords: styrene/butadiene block copolymer, chain architecture, casting solvent, surface structure, sum frequency generation vibrational spectroscopy