



论文

聚苯乙烯分子链构象与其薄膜的玻璃化转变行为

刘英军^①, 朱玉梅^①, 王宇^①, 李雪华^①, 左彪^①, 杨菊萍^①, 王新平^{①*}, 姚炎庆^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; wxinping@zstu.edu.cn

收稿日期: 2014-05-16; 接受日期: 2014-06-05; 网络版发表日期: 2014-11-10

doi: 10.1360/N032014-00138

摘要 本文利用椭圆仪研究了成膜方式对不同分子量聚苯乙烯(PS)超薄膜玻璃化转变行为的影响. 发现 PS 超薄膜的玻璃化转变温度(T_g)随着厚度降低的幅度与其成膜方式、分子量有关. 当 PS 膜低于一定厚度时, 旋涂法制备的 PS 膜的 T_g 比相同厚度浇铸法制备的膜低, 且二者 T_g 差值随着厚度的降低而增大. 这二种膜 T_g 的差值和 T_g 发生偏离时膜的临界厚度随聚苯乙烯分子量的增加而增加. 利用非辐射能量转移荧光光谱证实成膜方式主要是影响 PS 分子链在膜中的构象. 旋涂法制备的 PS 膜相对于本体在近表面区域分子链的形变更大. 分子量愈大, 分子运动时内摩擦阻力愈大, 近表面区域分子的残余应力愈大. 由于强运动能力的活性层(空气/PS 界面)对 PS 薄膜 T_g 的影响占主导, 相同厚度下分子链愈伸展, 残余应力越大, PS 薄膜的 T_g 越低, 导致成膜方式与分子量的影响也愈大.

关键词

成膜方式

聚苯乙烯

超薄膜

玻璃化转变

非辐射能量转移

1 引言

当聚合物薄膜厚度降低至纳米尺寸时, 其玻璃化转变温度^[1-4]、物理老化^[5,6]、模量^[7]、结晶动力学^[8,9]等都会偏离本体. 科学界对聚合物薄膜玻璃化转变温度的厚度依赖性及其原因进行了大量的研究, 但至今还存在着争议. 一般认为自由表面效应^[10-13]、界面效应^[14-16]以及链缠结^[17,18]等是影响聚合物薄膜玻璃化转变温度的主要因素. 大多数聚合物薄膜都是利用旋涂法(spin-coating)制备. 旋涂过程中在离心力的作用下溶剂快速挥发, 分子链由溶液状态迅速固化. Sirringhaus 等^[19,20]发现浇铸法(solution-casting)制备的聚噻吩(P3HT)薄膜的电荷迁移率比相应旋涂法制备的薄膜的电荷迁移率高 100 多倍, 原因是制膜方法影响了分子链的取向和结晶行为. 成膜方法影响含氟组分在氟化聚合物表面的富集及其有序排列^[21-24],

从而影响其表面疏水性能. 研究发现聚苯乙烯薄膜的老化行为、模量以及黏度与成膜溶剂性质密切相关^[25-27]. 利用和频振动光谱研究发现旋涂聚苯乙烯膜中分子链呈现伸展的构象, 而相应浇铸膜中分子链并没有发生取向^[28]. 这与 Kraus^[29]、Brulet^[30]等对聚苯乙烯旋涂膜分子链构象的研究结果相一致. 然而成膜过程及相关因素是否影响薄膜的玻璃化转变行为尚不清楚. Reiter 等^[31]认为研究聚合物薄膜制备过程对分子链构象以及玻璃化转变行为的影响, 对于深入理解受限聚合物薄膜的性能与微观尺度上构象熵、链缠结密度的关系具有重要意义.

非辐射能量转移技术(NRET)是近年来发展起来的一种高效光学“分子标尺”, 是研究分子间相互作用^[32,33]以及分子空间构象转变行为^[34]的有效方法, 被广泛应用于聚合物相容性^[35,36]、分子链扩散^[37,38]、分子链邻近度^[39,40]以及链段运动^[41,42]等领域研究. 根

据 Förster 理论^[43], 非辐射能量转移效率与供受体荧光分子的平均间距有关. 将特定供体和受体荧光分子(或基团)共同标记在同一分子链上, 可以根据能量转移效率来推测聚合物分子链的空间构象^[44-46]. 本文合成了两端分别标记咔唑(Cz)和蒽(An)基团的聚苯乙烯, 利用非辐射能量转移荧光光谱和椭圆偏振仪研究了成膜方式对聚苯乙烯薄膜玻璃化转变行为的影响及其原因.

2 实验部分

2.1 材料与试剂

聚苯乙烯(PS-1)($M_n = 15$ kg/mol, PDI = 1.05)购自 Polymer Source Co. (加拿大). 聚苯乙烯(PS-2)($M_n = 148$ kg/mol, PDI = 1.03)和聚苯乙烯(PS-3)($M_n = 1310$ kg/mol, PDI = 1.04)购自昭和株式会社(日本). 咔唑基团标记引发剂 CzBr、蒽基团标记引发剂 AnBr 以及咔唑基团标记苯乙烯单体 Cz-St(结构式见图 1)均购自 Aldrich Co. (美国). 甲苯(分析纯) 购于浙江三鹰化学试剂有限公司(中国). 十氢化萘(分析纯)购于国药试剂. 硅片(111)购于浙江金西园科技有限公司(中国). 用玻璃刀将硅片(111)切成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 正方形小片. 如文献所述^[2], 硅片清洗后, 浸泡在 90°C 的浓硫酸/双氧水 = 3/1 的洗液中 30 min. 然后, 用蒸馏水-乙醇冲洗基片, 氮气吹干, 制得表面层由 SiO_2 覆盖的硅基片. 椭圆仪测得其表面 SiO_2 厚度为 2.5 nm. 备用.

2.2 荧光标记聚苯乙烯的合成及表征

末端基标记聚苯乙烯 Cz-PS 和 An-PS(结构式见图 1)的合成参照文献^[47]进行. 分别以 CzBr 和 AnBr 作为引发剂, 利用 ATRP 技术合成.

双末端基标记聚苯乙烯 An-PS-Cz(结构式见图 1)同样利用 ATRP 法合成. 以 An-PS 作为大分子引发剂, 引发 Cz-St 聚合封端. Cz-PS、An-PS 和 An-PS-Cz 的分子量及分子量分布在 Waters-1515 凝胶渗透色谱仪(Waters 公司, 美国)上进行测定. 四氢呋喃(色谱级, Aldrich Co.)作为流动相, 流速 1.0 mL/min , 柱温 35°C . 用聚苯乙烯标样对分子量进行校正. 荧光标记基团含量测定在 Hitachi U-3900 紫外-可见吸收光谱仪(Hitachi Co., 日本)上进行. 根据文献^[39]计算荧光分子标记百分含量. 荧光标记聚合物参数见表 1.

2.3 聚苯乙烯薄膜的制备

将聚苯乙烯配制成不同浓度的甲苯溶液, 以硅片为基底, 分别采用旋涂法和浇铸法制备不同厚度的薄膜. 旋涂膜的制备在 KW-4A 型台式匀胶机(中国科学院微电子研究中心)上进行, 室温 25°C , 转速 2000 r/min (特别说明除外), 时间 30 s. 浇铸膜的制备是在室温(25°C)将聚合物溶液平铺到水平放置硅片基底上, 盖上表面皿使溶剂尽量缓慢挥发固化而成. 将薄膜置于 120°C 的真空烘箱内处理 12 h, 除去薄膜中残余溶剂.

荧光标记聚苯乙烯薄膜(Cz-PS/PS-1、An-PS/PS-1

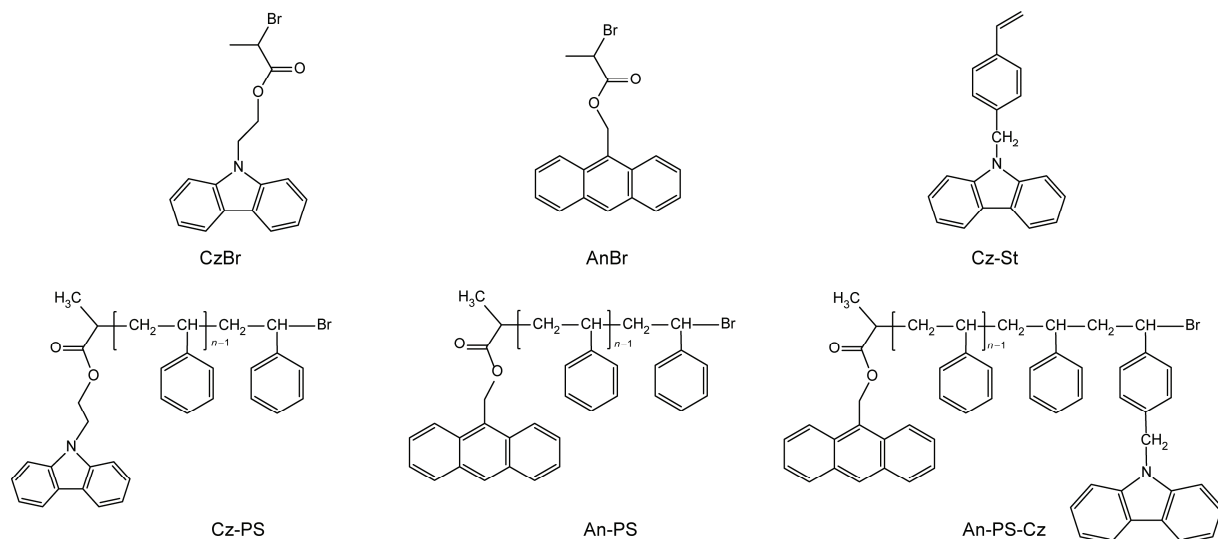


图 1 荧光标记引发剂、荧光标记单体和荧光标记聚合物的结构示意图

表 1 聚合物样品参数

Sample	M_n (g/mol) ^{a)}	PDI ^{a)}	An% ^{b)}	Cz% ^{b)}
An-PS	15000	1.09	0.64	0
Cz-PS	13700	1.07	0	0.73
An-PS-Cz	15130	1.17	0.64	0.67

a) GPC 测定; b) 紫外吸收光谱测定

和 An-PS-Cz/PS-1)的制备是先将 An-PS、Cz-PS 和 An-PS-Cz 分别与纯 PS-1 按照 1:10(质量比)混合后,配成不同浓度的甲苯溶液(特别说明除外).其他同上.

2.4 荧光光谱测定

荧光光谱的测定在 Hitachi F-7000 型荧光分光光度计(Hitachi 公司,日本)上进行.激发波长 294 nm.激发和发射的带宽 5 nm,扫描范围 320 nm~500 nm.仪器的响应时间为 0.002 s.所得薄膜荧光光谱为至少 5 个样品测试结果的平均值.

2.5 薄膜玻璃化转变温度的测定

聚合物薄膜玻璃化转变温度的测定是在 EP3 型变角单波长成像椭圆偏振仪(Accurion 公司,德国)上进行的.激光波长为 658 nm,测试角度为 60°.将薄膜放置在水平的热台上,以 2.0 K/min 从室温开始升温,每 30 s 采集一个数据.通过对测得的椭圆偏振光的振幅(ψ)和相位(Δ)进行拟合,得到聚合物薄膜的厚度与温度的关系曲线.薄膜的 T_g 值为薄膜厚度 $\pm 5\%$ 范围内的三个平行样品测量结果的平均值.

3 结果与讨论

3.1 成膜方式对聚苯乙烯薄膜玻璃化转变温度的影响

在玻璃化转变区域,聚合物膨胀系数将发生不连续变化.薄膜的玻璃化转变温度可以通过薄膜厚度与温度的关系获得^[4, 48].图 2 为不同厚度 PS-1 薄膜归一化厚度与温度的关系曲线.为了便于比较,以 313 K 对应的厚度为基准,对薄膜厚度进行归一化处理.发现无论旋涂膜(spin-coated film)还是浇铸膜(solution-cast film),其“厚度-温度”曲线均呈现出单一的转折点. AFM 研究表明在这一转折点前后薄膜并没有发生去润湿行为.这说明 PS 薄膜表现出唯一的 T_g 值.且玻璃化转变温度都随着厚度的降低而降低.

图 3 为不同方法制备的 PS 薄膜 T_g 的厚度依赖性.当薄膜的厚度高于~75 nm 时,两种膜的玻璃化转变温度都与本体 T_g 相近,与厚度和成膜方式无关.当厚度低于~75 nm 时,薄膜的玻璃化转变温度开始降低,与文献报道结果一致^[1, 2, 4].另外随着厚度的降低,旋涂膜 T_g 偏离本体值的程度大于浇铸膜,即旋涂膜 T_g 随厚度降低幅度更大.当薄膜的厚度低于~30 nm 时,这种现象更加明显.研究了不同分子量 PS 浇铸膜与旋涂膜的玻璃化转变温度的差值($T_g^{cast}-T_g^{spin}$)与厚度的关系结果如图 4 所示.发现浇铸膜与旋涂膜的玻璃化转变温度的差值随分子量的增加而增加.对于厚度约为 15 nm 的薄膜,分子量为 1.5 万、14.6 万和 131 万 PS 浇铸膜与旋涂膜的玻璃化转变温度的差值分别为 7°C、14°C 和 22°C.同时 T_g^{cast} 和 T_g^{spin} 出现偏差的

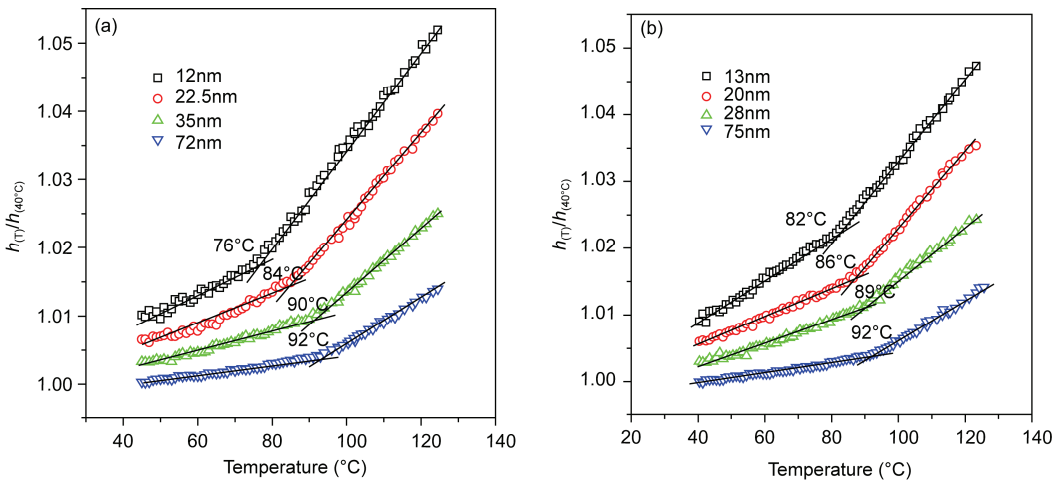


图 2 PS-1 旋涂膜(a)和浇铸膜(b)归一化厚度与温度的关系. $M_n = 15$ kg/mol

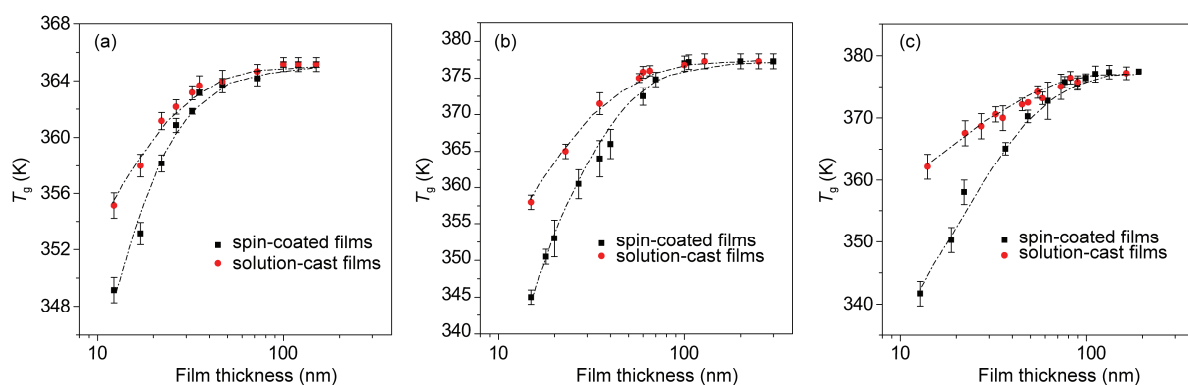


图 3 成膜方式对 PS 薄膜玻璃化转变温度的影响. (a) PS-1; (b) PS-2; (c) PS-3

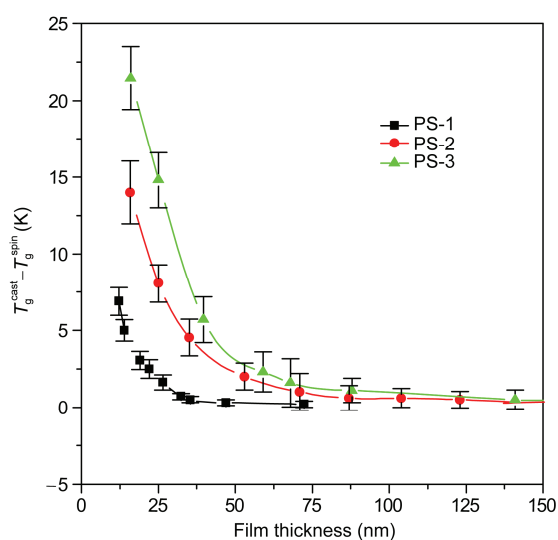


图 4 $T_g^{\text{cast}} - T_g^{\text{spin}}$ 与 PS 膜厚度的关系

薄膜临界厚度也增加. 由此可见, 聚苯乙烯薄膜分子量越大, 成膜方式对其玻璃化转变温度的影响也越大.

图 5 为 PS-3 旋涂膜的旋涂转速与其 T_g 的关系. 为了消除厚度的影响, 膜厚度控制基本相近. 旋涂转速从 2000 r/min 增加到 7000 r/min 时, PS-3 旋涂膜 T_g 从 348 K 下降到 342 K. 与相同厚度的浇铸膜(即旋涂转速为 0 r/min, $T_g = 360$ K)相比, 玻璃化转变温度大约降低了 18 K. 高分子薄膜热膨胀行为能够反映分子运动的信息^[49,50]. 将不同温度下薄膜厚度除以其 40℃ 时厚度, 得到归一化后薄膜厚度的温度依赖性(见图 2). 在 T_g 前后, 归一化的薄膜厚度与温度呈现线性关系, 其斜率分别为薄膜在玻璃态以及在玻璃化转变后的热膨胀系数. 如图 5 所示, 在温度高于 T_g 时, PS-3 薄膜的热膨胀系数随旋转速度的增加而升高.

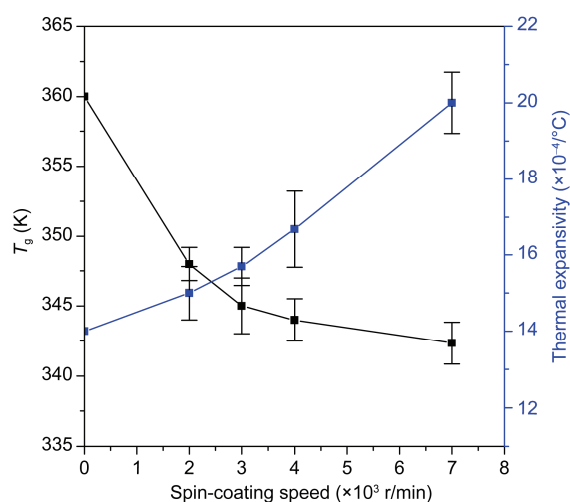


图 5 旋涂转速与 PS-3 旋涂膜玻璃化转变温度、热膨胀系数的关系. 厚度为 4.5 ± 0.7 nm. 转速为零点即为相应的浇铸膜

较大的膨胀系数意味着其具有大的自由体积和较强的分子运动能力^[48,49]. 从 PS 薄膜热膨胀系数的差异上可以看出, 高旋涂转速制备的 PS 薄膜具有更强的分子运动能力. 这与不同旋涂转速制备得到 PS-3 薄膜 T_g 的结果相吻合.

3.2 成膜方式影响聚苯乙烯薄膜玻璃化转变温度的机理探讨

聚合物薄膜的形成是一个看似简单实际上却又十分复杂的过程. 不同的加工成膜方式在微观上会影响聚合物分子链的构象^[19, 20]. Kosbar 等^[51]利用本征荧光光谱研究旋涂成膜对聚苯乙烯薄膜分子链构象的影响, 发现 PS 旋涂膜的激发态寿命荧光强度(I_e)与单体荧光强度(I_m)之比 I_e/I_m 随着旋转速度的增加而

增加, 表明旋涂过程中分子链发生了取向. 分子链构象上的差别可能是成膜方式影响聚苯乙烯薄膜的玻璃化转变温度的内在原因. 当薄膜厚度较低时, 聚苯乙烯的本征荧光强度较低, 难以表征纳米受限状态下超薄膜的分子链构象. 本文合成了聚苯乙烯分子链两端进行荧光标记的 An-PS-Cz, 利用对空间构象更加敏感的荧光非辐射能量转移技术^[44~46]来获取聚合物薄膜内分子链构象的信息, 研究成膜方式对聚合物薄膜分子链构象的影响.

图 6 为 Cz-PS/PS-1、An-PS/PS-1 和 An-PS-Cz/PS-1 旋涂膜在 294 nm 的激发光照射下的荧光发射光谱. 咔唑基团紫外吸收光谱最大吸收波长为 294 nm^[35, 39]. 294 nm 紫外光能够最大程度地激发 Cz-PS/PS-1 薄膜样品, 其荧光发射光谱 346 nm 和 363 nm 处出现了很强的咔唑基团荧光发射峰^[35, 39]. 蒽基团的紫外吸收最大吸收波长为 366 nm^[35, 39], 几乎不吸收 294 nm 处的紫外光. 故 An-PS/PS-1 薄膜几乎无荧光发射谱. 对于 An-PS-Cz/PS-1 薄膜, 其荧光发射光谱中不仅在 346 nm 和 363 nm 处有咔唑基团的荧光发射峰, 还在 393 nm、416 nm 和 440 nm 处出现了蒽基团荧光发射峰^[35, 39]. 这说明 An-PS-Cz/PS-1 薄膜中发生了非辐射能量转移^[39, 42]. 即处于激发态的咔唑基团在跃迁回到基态之前, 将激发态能量以非辐射的方式转移给受体蒽基团, 激发受体蒽基团发射荧光.

An-PS-Cz/PS-1 旋涂膜和浇铸膜荧光发射光谱如图 7 所示. 以 346 nm 荧光峰强度为基准进行归一化

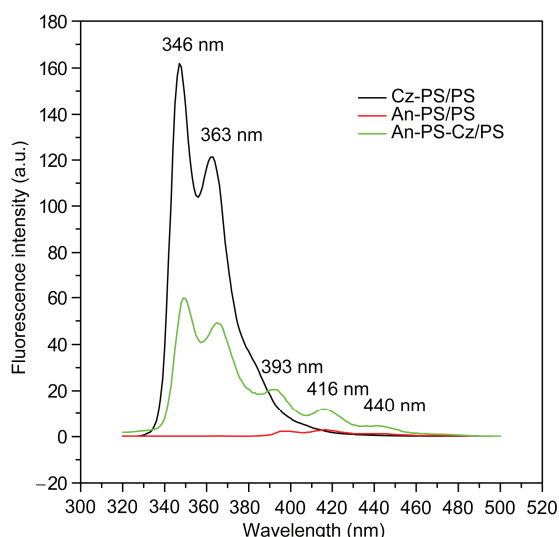


图 6 Cz-PS/PS-1、An-PS/PS-1 和 An-PS-Cz/PS-1 旋涂膜的荧光发射光谱. 荧光标记 PS/PS-1 = 1/10. 激发光波长: 294 nm

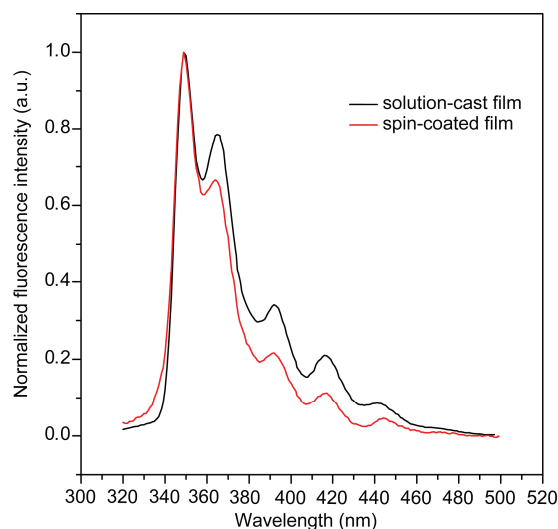


图 7 An-PS-Cz/PS-1 薄膜归一化后的荧光发射光谱. 膜厚: 20 nm; An-PS-Cz/PS-1 = 1/10; 激发光波长: 294 nm

处理, 发现浇铸膜荧光光谱与旋涂膜的相似. 但浇铸膜在 393 nm、416 nm 和 440 nm 处的荧光峰强度值高于相应的旋涂膜. 根据非辐射能量转移原理^[44~46], 供受体基团的平均间距越近, 其受体与供体基团荧光发射光谱强度的比值越大, 反之则越小. 由于咔唑基团和蒽基团分别标记在聚苯乙烯分子链的两端, 所以二者之间的平均距离可以反映聚合物分子链的伸展情况. 本文选择受体基团在 416 nm 处的荧光峰强度(I_A)与供体基团在 346 nm 处的荧光峰强度(I_D)的比值 I_A/I_D 来衡量供受体基团荧光发射光谱强度. 为了尽可能地减少荧光标记聚苯乙烯分子链之间非辐射能量转移的干扰^[37, 45, 52], 使所测得的信号比较准确反映聚合物分子链内的构象信息. 本文制备聚合物薄膜所用的荧光标记聚合物是处于稀释状态, 即荧光标记聚合物 An-PS-Cz 分散于未标记的 PS 基体中. 图 7 结果说明了旋涂膜中 PS 分子链构象上更加伸展; 而浇铸膜 PS 分子链呈现出相对收缩的构象.

为了进一步证明分子链构象与供受体分子荧光发射光谱强度的关系, 研究了 An-PS-Cz/PS-1 的十氢化萘溶液在不同温度下的荧光光谱. 图 8(a)为不同温度下 An-PS-Cz/PS-1 十氢化萘溶液归一化处理后荧光发射光谱. 发现随着溶液温度的升高, 受体蒽基团在 416 nm 处的荧光强度逐渐降低, I_A/I_D 逐渐减小(如图 8(b)). 十氢化萘是聚苯乙烯的 θ 溶剂, 其 θ 温度约为 21℃^[24, 26]. 当溶液温度低于 θ 温度时, 溶剂表现出不良溶剂的性质, 溶液中分子链线团体积收缩^[40, 52], 导

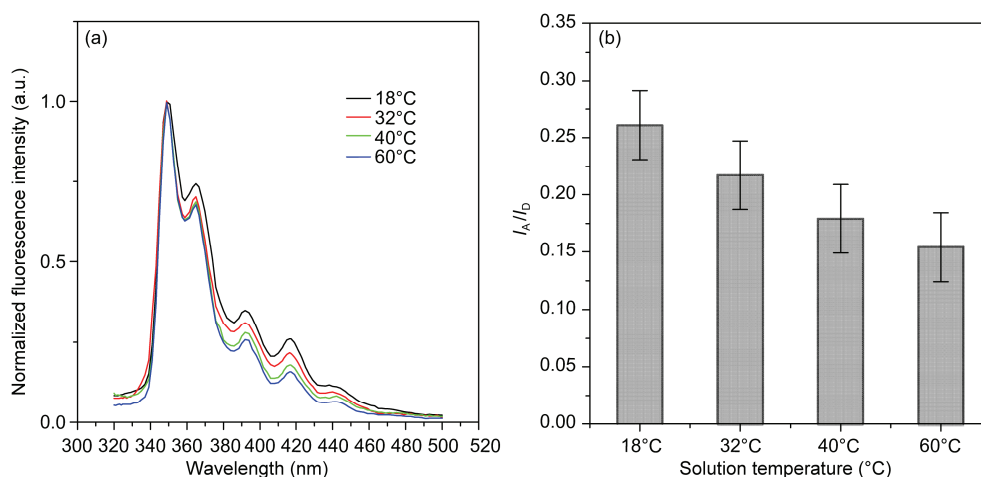


图 8 温度对 An-PS-Cz/PS-1 十氢化萘溶液荧光光谱(a)和 I_A/I_D (b)的影响. An-PS-Cz/PS-1 = 1/10; 激发光波长: 294 nm

致供体和受体荧光基团的空间距离减小, I_A/I_D 较大; 当溶液温度高于 θ 温度时, 温度越高, PS 分子链愈伸展^[40, 53], 供体和受体荧光基团的距离也相应变大, I_A/I_D 较小. 这一结果从另一方面确证了旋涂聚苯乙烯膜分子链比浇铸膜伸展.

浇铸成膜经历了溶液-浓溶液-固体薄膜的凝聚过程, 溶剂缓慢挥发, 成膜时间比较长. 高分子溶液在缓慢固化的过程中, 分子链以不同构象减小分子链间的距离^[54]. 由于固化过程缓慢, 分子链有足够的时间来调整自身构象, 达到相对稳定状态(平衡态构象)^[53]. 旋涂成膜经历溶液沉积-旋涂-溶剂快速挥发过程^[55]. 在极短的时间内溶剂挥发, 溶液中分子链进入玻璃态^[27]. 分子链难以进行充分构象调整. 另一方面在离心力的剪切作用下, 聚合物分子链被拉伸而取向^[51, 55, 56], 形成非平衡态的聚合物薄膜^[22, 57-60]. 普遍认为聚合物旋涂膜分子链的缠结程度低于相应的平衡态^[25, 26, 59, 61]. 尽管本文的旋涂膜经过热处理, 分子链没能达到平衡态, 保留了其部分取向与被拉伸的特征. 旋涂膜非平衡态、低缠结的特征为分子链的运动提供了额外的驱动力. 由于构象熵效应, 处于非平衡状态的聚合物分子链有自发蜷曲回缩的趋势. 所以相对于浇铸膜, 旋涂膜中分子链的运动能力较强, 其玻璃化转变温度较低. 高转速对应较大的离心力^[51]和更快的溶剂挥发速度. 旋涂转速越高, 聚合物薄膜的分子链取向越明显, 分子链偏离平衡态构象的程度越大, 相应的玻璃化转变温度更低.

聚合物薄膜 T_g 的厚度依赖行为可以用薄膜分子运动的“layer-model”进行定性描述^[49,50,62]. “Layer-

model”将整个薄膜划分为自由表面层(surface layer), 基底/聚合物界面层(interface layer)以及中间的本体区域(bulk layer). 整个薄膜的 T_g 为三层区域各自 T_g 的平均化结果. Steiner 等^[26] 在分析了很多数据后认为在旋涂过程中相对于本体在膜近表面区域分子链的形变更大. 利用计算机模拟的方法, 也发现受限效应将导致分子链构象在薄膜平面方向上更加伸展. 相对于薄膜内部, 厚度越低薄膜表面分子链构象对其分子运动行为的影响越大^[63]. 从上面结果可以发现, 聚合物膜的表面效应是导致成膜方式使不同分子量 PS 薄膜玻璃化转变温度产生较大差异的主要原因. 普遍认为高分子膜表面存在高运动活性的表面层. 随厚度降低, 表面层占整个薄膜中的相对体积增加, “自由表面效应”使薄膜的 T_g 随厚度降低而降低. 由于分子量愈大分子运动时的内摩擦阻力愈大, 在同样热处理温度与时间下旋涂膜受离心力作用产生的形变回复越慢, 近表面层分子的残余应力愈大. 由于高运动活性层(空气/PS 界面)对 PS 薄膜的影响占主导, 致使高分子量 PS 旋涂薄膜玻璃化转变温度的厚度依赖性更加显著. 浇铸膜与旋涂膜 T_g 的差值增大. PS 旋涂薄膜达到本体 T_g 的临界厚度随分子量的增加而增加.

4 结论

本文利用成像椭圆偏振仪研究了成膜方式(旋涂、浇铸)对不同分子量聚苯乙烯薄膜玻璃化温度的影响. 发现所有沉积硅片基底上 PS 薄膜的玻璃化转

变温度(T_g)都随薄膜厚度降低而降低, 但降低幅度与其成膜方式、分子量有关。当 PS 膜厚度低于一定厚度时, 旋涂 PS 膜的 T_g 比相同厚度的浇铸膜低, 且二者 T_g 相差值随着厚度的降低而增大。对于厚度约为 15 nm 的薄膜, 分子量为 1.5 万、14.6 万和 131 万 PS 浇铸膜与旋涂膜的玻璃化转变温度的差值分别为 7℃、14℃和 22℃。同时二种膜 T_g 发生偏离时膜的临界厚度随聚苯乙烯分子量的增加而增加。利用非辐射能量转移荧光光谱证实了成膜方式主要是影响了分子链在

PS 膜中的构象。结果表明相对于浇铸膜, 旋涂膜中分子链构象更加伸展。相对于本体旋涂膜在近表面区域分子链的形变更大。且根据薄膜分子运动的“layer-model”, 强运动活性层(处于空气界面)对 PS 薄膜运动能力的影响占主导。分子量愈大分子运动时内摩擦阻力愈大, 近表面层分子的残余应力愈大。相同厚度下分子链愈伸展, 残余应力越大, 旋涂 PS 薄膜的 T_g 越低。成膜方式对高分子量 PS 薄膜 T_g 的影响也愈大, 二种薄膜 T_g 开始发生偏离的临界厚度越厚。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21174134、21374104)、浙江省自然科学基金项目(LY13B040005)及浙江理工大学研究生创新研究项目(YCX13002)的支持, 特此一并致谢。

参考文献

- 1 Zhang C, Fujii Y, Tanaka K. Effect of long range interactions on the glass transition temperature of thin polystyrene films. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 1317–1320
- 2 Zuo B, Qian C, Yan DH, Liu YJ, Liu WL, Fan H, Tian HK, Wang XP. Probing glass transitions in thin and ultrathin polystyrene films by stick-slip behavior during dynamic wetting of liquid droplets on their surfaces. *Macromolecules*, 2013, 46: 1875–1882
- 3 Ellison CJ, Torkelson JM. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nat Mater*, 2003, 2: 695–700
- 4 Keddie JL, Jones RAL, Cory RA. Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *Europhys Lett*, 1994, 27: 59–64
- 5 Gray LAG, Yoon SW, Pahner WA, Davidheiser JE, Roth CB. Importance of quench conditions on the subsequent physical aging rate of glassy polymer films. *Macromolecules*, 2012, 45: 1701–1709
- 6 Priestley RD, Ellison CJ, Broadbelt LJ, Torkelson JM. Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between. *Science*, 2005, 309: 456–459
- 7 Lee JH, Chung JY, Stafford CM. Effect of confinement on stiffness and fracture of thin amorphous polymer films. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 122–126
- 8 Liu YX, Chen EQ. Polymer crystallization of ultrathin films on solid substrates. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 1011–1037
- 9 Vanroy B, Wubbenhorst M, Napolitano S. Crystallization of thin polymer layers confined between two adsorbing walls. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 168–172
- 10 Sharp JS, Forrest JA. Free surfaces cause reductions in the glass transition temperature of thin polystyrene films. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 235701
- 11 Bäumchen O, McGraw JD, Forrest JA, Dalnoki-Veress K. Reduced glass transition temperatures in thin Polymer films: surface effect or artifact. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 005701
- 12 Fakhraai Z, Forrest JA. Measuring the surface dynamics of glassy polymers. *Science*, 2008, 319: 600–604
- 13 Yang ZH, Fujii Y, Lee FK, Lam CH, Tsui OKC. Glass transition dynamics and surface layer mobility in unentangled polystyrene films. *Science*, 2010, 328: 1676–1679
- 14 Keddie JL, Jones RAL, Cory RA. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. *Faraday Discuss*, 1994, 98: 219–230
- 15 Fryer DS, Peters RD, Kim EJ, Tomaszewski JE, de Pablo JJ, Nealey PF, White CC, Wu WL. Dependence of the glass transition temperature of polymer films on interfacial energy and thickness. *Macromolecules*, 2001, 34: 5627–5634
- 16 Yang HD, Sharp JS. Interfacial effects and the glass transition in ultrathin films of poly(tert-butyl methacrylate). *Macromolecules*, 2008, 41: 4811–4816
- 17 Si L, Massa MV, Dalnoki-Veress K, Brown HR, Jones RAL. Chain entanglement in thin freestanding polymer films. *Phys Rev Lett*, 2005,

94: 127801

- 18 Ata S, Ito K, Kobayashi Y, Ougizawa T. Possible origin of reduced glass transition temperatures of spin-cast ultrathin polystyrene films. *Chem Phys Lett*, 2011, 517: 68–70
- 19 Sirringhaus H, Tessler N, Friend RH. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 1998, 280: 1741–1744
- 20 Sirringhaus, H. Brown PJ, Friend RH, Nielsen MM, Bechgaard K, Langeveld-Voss BMW, Spiering AJH, Janssen RAJ, Meijer EW, Herwig P, de Leeuw DM. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 1999, 401: 685–688
- 21 Ye XY, Zuo B, Deng M, Hei YL, Ni HG, Lu XL, Wang XP. Surface segregation of fluorinated moieties on poly(methyl methacrylate-ran-2-perfluorooctylethyl methacrylate) films during film formation: entropic or enthalpic influences. *J Collid Interf Sci*, 2010, 349: 205–214
- 22 倪华钢, 薛东武, 王晓芳, 张伟, 王新平, 沈之荃. 氟化嵌段共聚物组成、溶液性质与其固化后的表面结构. 中国科学: 化学, 2008, 38: 914–921
- 23 Xue DW, Wang XP, Ni HG, Zhang W, Xue G. Surface segregation of fluorinated moieties on random copolymer films controlled by random-coil conformation of polymer chains in solution. *Langmuir*, 2009, 25: 2248–2257
- 24 Urushihara Y, Nishino T. Effects of film-forming conditions on surface properties and structures of diblock copolymer with perfluoroalkyl side chains. *Langmuir*, 2005, 21: 2614–2618
- 25 Raegen A, Chowdhury M, Calers C, Schmatulla A, Steiner U, Reiter G. Aging of thin polymer films cast from a near-theta solvent. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 227801
- 26 Thomas KR, Chenneviere A, Reiter G, Steiner U. Nonequilibrium behavior of thin polymer films. *Phys Rev E*, 2011, 83: 021804
- 27 Li RN, Clough A, Yang ZH, Tsui OKC. Equilibration of polymer films cast from solutions with different solvent qualities. *Macromolecules*, 2012, 45: 1085–1089
- 28 Tsuruta H, Fujii Y, Kai N, Kataoka H, Ishizone T, Doi M, Morita H, Tanaka K. Conformation and relaxation of polystyrene at substrate interface. *Macromolecules*, 2012, 45: 4643–4649
- 29 Kraus J, Muller-Buschbaum P, Kuhlmann T, Schubert DW, Stamm M. Confinement effects on the chain conformation in thin polymer films. *Europhys Lett*, 2000, 49: 210–216
- 30 Brulet A, Boue F, Menelle A, Cotton JP. Polystyrene chain in ultrathin films obtained by spin coating. *Macromolecules*, 2000, 33: 997–1001
- 31 Reiter G, Napolitano S. Possible origin of thickness-dependent deviations from bulk properties of thin polymer films. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 2010, 48: 2544–2547
- 32 Jiang M, Qiu XP, Qin W, Fei L. Intermacromolecular complexation due to specific interactions. 2. nonradiative energy transfer fluorospectroscopy and nuclear magnetic resonance monitoring miscibility-complexation transition. *Macromolecules*, 1995, 28: 730–735
- 33 Qiu XP, Jiang M. Intermacromolecular complexation due to specific interactions: 3. miscibility and complexation of PBMA and PS (OH). *Polymer*, 1995, 36: 3601–3604
- 34 Ha T. Structural dynamics and processing of nucleic acids revealed by single-molecule spectroscopy. *Biochemistry*, 2004, 43: 4055–4063
- 35 Zhao Y, Prud'homme RE. A nonradiative energy transfer fluorescence spectroscopy study of poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends. *Polymer Bulletin*, 1991, 26: 101–108
- 36 Major MD, Torkelson JM, Brearley AM. Fluorescence energy-transfer studies of bulk styrene-isoprene diblock copolymers and their blends with polyisoprene: applications to microphase separation. *Macromolecules*, 1990, 23: 1711–1717
- 37 Liu CY, Morawetz H. Kinetics of the unfolding of collapsed polystyrene chains above the glass transition temperature. *Macromolecules*, 1988, 21: 515–518
- 38 Chang L, Morawetz H. Study of the interpenetration of monodisperse polystyrene in semidilute solution by fluorescence after freeze-drying. *Macromolecules*, 1987, 20: 428–431
- 39 Torkelson JM, Gilbert SR. Determination of interpenetration of polystyrene in solution and film by energy-transfer techniques. *Macromolecules*, 1987, 20: 1860–1885
- 40 Tao FF, Han JL, Gu Q, Teng C, Zou DW, Zhou DS, Xue G. Single and multichain association of polystyrene in solvents with various molecular sizes. *Macromolecules*, 2008, 41: 9890–9895
- 41 Mabuchi M, Kawano K, Ito S, Yamamoto M, Takahashi M, Masuda L. Structural relaxation of ultrathin polymer films prepared by the Langmuir-Blodgett technique: characteristics of the two-dimensional system. *Macromolecules*, 1988, 21: 6083–6088
- 42 Xu J, Li DW, Chen J, Din L, Wang XL, Tao FF, Xue G. Detection of interchain proximity and segmental motion of polymer glass.

- Macromolecules*, 2011, 44: 7445–7450
- 43 Förster T. 10th spiers memorial lecture transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss Faraday Soc*, 1959, 27: 7–17
- 44 Ruiz-Perez L, Pryke A, Sommer M, Battaglia G, Soutar I, Swanson L, Geoghegan M. Conformation of poly(methacrylic acid) chains in dilute aqueous solution. *Macromolecules*, 2008, 41: 2203–2211
- 45 Chan NY, Chen M, Hao XT, Smith TA, Dunstan DE. Polymer compression in shear flow. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 1912–1916
- 46 Karthikeyan S, Sijbesma RP. Probing strain in thermoplastic elastomers using fluorescence resonance energy transfer. *Macromolecules*, 2009, 42: 5175–5178
- 47 Zhang HQ, Klumperman B, van der LR. Synthesis of anthracene end-capped poly(methyl methacrylate)s via atom transfer radical polymerization and its kinetic analyses. *Macromolecules*, 2002, 35: 2261–2267
- 48 刘望龙, 左彪, 杨燕航, 丁佳, 王新平, 沈之荃. 基底界面效应对聚苯乙烯薄膜分子运动行为的影响. *中国科学: 化学*, 2013, 43: 1336–1345
- 49 Bhattacharya M, Sanyal MK, Geue T, Pietsch U. Glass transition in ultrathin polymer films: a thermal expansion study. *Phys Rev E*, 2005, 71: 041801
- 50 Kawana S, Jones RAL. Character of the glass transition in thin supported polymer films. *Phys Rev E*, 2001, 63: 021501
- 51 Kosbar LL, Kuan SWJ, Frank CW, Pease RFW. Photophysical studies of spin cast polymer films. *ACS Symp Ser*, 1989, 381: 95–111
- 52 Chan NY, Chen M, Dunstan DE. Elasticity of polymer solutions in couette flow measured by fluorescence resonance energy transfer (FRET). *Eur Phys J E*, 2009, 30: 37–41
- 53 Sun ST, Nishio I, Swislow G, Tanaka T. The coil-globule transition: radius of gyration of polystyrene in cyclohexane. *J Chem Phys*, 1980, 73: 5971–5975
- 54 Huang H, Hu Z, Chen Y, Zhang F, Gong Y, He T, Wu C. Effects of casting solvents on the formation of inverted phase in block copolymer thin films. *Macromolecules*, 2004, 37: 6523–6530
- 55 Reiter G, de Gennes PG. Spin-cast, thin, glassy polymer films: highly metastable forms of matter. *Eur Phys J E*, 2001, 6: 25–28
- 56 Lu XL, Cheng I, Mi YL. Discovery of the bi-layered structure in spin-coated polyacrylamide films on the gold surface. *Polymer*, 2007, 48: 682–686
- 57 An QF, Hung WS, Lo SC, Li YH, Guzman MD, Hu CC, Lee KR, Jean YC, Lai JY. Comparison between free volume characteristics of composite membranes fabricated through static and dynamic interfacial polymerization processes. *Macromolecules*, 2012, 45: 3428–3435
- 58 Hugger S, Thomann R, Heinzl T, Thurn-Albrecht T. Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene). *Colloid Polym Sci*, 2004, 282: 932–938
- 59 Reiter G, Hamieh M, Damman P, Sclavons S, Gabriele S, Vilmin T, Raphaël E. Residual stresses in thin polymer films cause rupture and dominate early stages of dewetting. *Nat Mater*, 2005, 4: 754–758
- 60 Tsui OKC, Wang YJ, Lee FK, Lam CH, Yang ZH. Equilibrium pathway of spin-coated polymer films. *Macromolecules*, 2008, 41: 1465–1468
- 61 Barbero DR, Steiner U. Nonequilibrium polymer rheology in spin-cast films. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 248303
- 62 Paeng K, Swallen SF, Ediger MD. Direct measurement of molecular motion in freestanding polystyrene thin films. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8444–8447
- 63 Nie ZH, Su ZH, Sun ZY, Shi TF, An LJ. Conformational study on thin films of symmetric $A_nB_{2n}A_n$ triblock copolymer. *Macromol Theory Simul*, 2005, 14: 463–473

Investigation on polystyrene chain conformation and glass transition behavior of its thin film

LIU YingJun¹, ZHU YuMei¹, WANG Yu¹, LI XueHua¹, ZUO Biao¹, YANG JuPing¹,
WANG XinPing^{1*}, YAO YanQing¹, SHEN ZhiQuan²

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

²Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

*Corresponding author (email: wxinping@yahoo.com; wxinping@zstu.edu.cn)

Abstract: The effect of film-formation methods on the glass transition behavior of polystyrene thin film was investigated by ellipsometry. It was found that the glass transition temperature (T_g) of thin film prepared by both spin-coating and solution-casting decreased with decreasing of film thickness. The T_g of spin-coated film depressed more dramatically than that of corresponding solution-cast film. What's more, the difference in T_g for the two kinds of the films and the critical thickness, at which the T_g of spin-coated films began to deviate from that of the corresponding solution-cast films, increased with increasing of the molecular weight of polystyrene. Nonradiative energy transfer fluorescence spectroscopy was employed to confirm that the chain conformation in polystyrene thin film was affected by the film-forming method. The chain deformed more dramatically at the near-surface region during the spin-coating process and the deformation increased with the increasing of the molecular weight, resulting in larger residual stress that provided additional driving force for the chain mobility at the near-surface region. Because the surface layer (air/PS interface) with high mobility dominated the T_g of the thin film, the larger residual stress resulted in the lower T_g .

Keywords: film-formation method, polystyrene, ultrathin film, glass transition, nonradiative energy transfer