中国科学: 化学 2017 年 第 47 卷 第 10 期: 1208 ~ 1217
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

成膜因素控制的SIS膜表面环境响应行为

左彪[1], 刘悦[1], 常帅锋[1], 陈天宇[1], 王新平[1*], 姚炎庆[1], 沈之荃[2]

1. 浙江理工大学化学系, 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018
2. 浙江大学高分子科学与工程系, 杭州 310027
*通讯作者, E-mail: wxinping@zstu.edu.cn

收稿日期: 2017-06-08; 接受日期: 2017-07-21; 网络版发表日期: 2017-09-14
国家自然科学基金(编号: 21504081, 21374104, 21674100)和浙江省自然科学基金(编号: LQ16B040001)资助项目

摘要 利用和频振动光谱、原子力显微镜及接触角技术研究了不同成膜溶剂、制膜方式所得苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物(SIS)膜的表面结构及其对溶剂蒸气的响应行为. 发现环己酮为溶剂的浇铸膜及甲苯为溶剂的旋涂膜表面润湿性随环己烷和丁酮蒸气交替处理发生变化; 甲苯和环己烷为溶剂的浇铸膜表面性质不随溶剂蒸气处理而变化. 原因是不同制样条件所获SIS膜具有不同的初始相分离结构. 当聚合物膜形成远离平衡态的相分离结构时, 分子聚集态转变的能垒较低, 易于在溶剂蒸气诱导下转变为新的结构. 反之, 则不利于链构象转变, 形成不同的聚集态结构. 这将导致不同制备条件所得SIS膜经溶剂蒸气处理后形成不同的表面结构, 呈现出各异的环境响应行为. 本研究为智能界面材料的设计和制备提供了新思路.

关键词 苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯共聚物, 环境响应性, 表面结构, 和频振动光谱, 溶剂蒸气处理

1 引言

高分子表面是动态表面, 其结构会在外界条件刺激下(如溶剂、温度、光、pH等)发生变化, 具有环境响应性[1~6]. 基于高分子环境响应特性可实现对材料界面物理化学性质(如润湿、黏结、离子传输等)的智能调控[7~12], 赋予材料新的功能, 在传感器、生物表面、微流体、物质分离等领域得到广泛应用[13~15]. 本质上, 聚合物表面环境响应行为是焓和熵驱动下的表面分子重构(surface reconstruction)过程, 涉及整链、链段、基团等不同尺度分子的运动[16~19]. 这一过程不仅与热力学相关还受界面分子动力学的影响. 实现聚合物表面结构快速、敏感、可逆地对外界刺激进行响应是智能材料设计的核心, 也是材料科学工作者普遍关心的问题.

溶剂响应是指材料结构随溶剂或溶剂蒸气处理而发生动态变化的过程. 在溶剂氛围下, 边界条件诱导聚合物表面结构发生变化. Opdahl等[20]研究发现, 甲苯蒸气可诱导聚苯乙烯(PS)膜表面结构发生变化, 使膜表面的苯环从直立在表面的有序结构到无规取向结构转变. Chen等[21]原位研究了聚丙烯酸乙酯(PEA)表面结构对水环境的响应行为, 发现与水接触后, PEA的侧基(酯基)在膜表面的排列变得无序. 对于多组分体系, 由于各组分化学性质差异明显, 溶剂处理可以带来显著的表面性质变化. Inutsuka等[22]发现, 水可诱导两亲嵌段共聚物聚(二甲基硅氧烷-b-乙二醇) (PDMS-b-PEG)的亲水组分PEG在界面高密度富集, 使表面从疏水到亲水状态转变, 接触角减小了58°.

引用格式: 左彪, 刘悦, 常帅锋, 陈天宇, 王新平, 姚炎庆, 沈之荃. 成膜因素控制的SIS膜表面环境响应行为. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1208–1217
Zuo B, Liu Y, Chang S, Chen T, Wang X, Yao Y, Shen Z. Environmental adaptivity of the surface of styrene-isoprene-styrene tri-block copolymers films controlled by the film-preparation kinetics. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1208–1217, doi: 10.1360/N032017-00090

© 2017 《中国科学》杂志社

Zhao等[23,24]研究了基底表面接枝聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PS/PMMA)混合分子刷对溶剂的响应行为, 发现分别用PS、PMMA共溶剂(氯仿), PS(环己烷)以及PMMA(乙酸)选择性溶剂处理薄膜时, 其表面结构随溶剂改变发生可逆变化.

苯乙烯-丁二烯(异戊二烯)嵌段共聚物(SB或SI)是一类性能优异的热塑性弹性体, 广泛应用于胶黏剂、密封材料等行业. SB或SI具有独特的"软段(PI或PB)-硬段(PS)"结合的链结构. 高运动活性"软段"使其具有应对外界环境响应的灵活性; 硬段PS使得不同环境下形成的亚稳态结构能够保留下来. 苯乙烯-丁二烯(异戊二烯)共聚物膜对溶剂蒸气具有敏感的响应性, 可促使其形成丰富的微相分离结构[25~28]. 由于聚合物分子量大、松弛时间长, 其热力学平衡态不易达到, 动力学是影响其溶剂蒸气响应行为的主要因素. 显然, 改变溶剂蒸气处理温度、聚合物分子量等与分子运动直接相关的因素可改变高分子重构动力学, 是调控聚合物表面溶剂蒸气响应行为的常用方法. 另一方面, 高分子作为软物质的典型代表, 其结构具有丰富的多变性, 为聚合物表面环境响应性能调控提供了更多方法与途径[1,13,29]. 本文从聚合物膜制备入手, 通过改变成膜溶剂、制膜方法实现了对聚合物膜表面溶剂蒸气响应行为的调控, 并利用具有准单分子层敏感度的和频振动光谱(SFG)[30~32]、0.5~1.0 nm深度敏感的接触角测试技术[17,33,34]以及数十纳米探测深度的原子力显微镜(AFM)[35~38]研究了SIS膜不同深度表面结构在溶剂蒸气处理下的演变行为, 从分子水平上阐明了制备条件对SIS表面结构溶剂蒸气响应行为影响的原因.

2　实验部分

2.1　材料与试剂

聚苯乙烯-b-聚异戊二烯-b-聚苯乙烯(SIS) (M_n= 164 kg/mol, PS含量为27.3 wt%)购自Aldrich公司(美国). 实验所用溶剂(环己酮、甲苯、环己烷、丁酮; 分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司(中国). 溶剂与PS和PI的Flory-Huggins参数见表1. SIS膜的基底为熔融石英片, 购自浙江金西园科技有限公司(中国).

2.2　SIS膜的制备

分别以环己酮、甲苯、环己烷为溶剂, 配制浓度为4 wt%的SIS溶液, 利用孔径为0.5 μm的聚四氟乙烯膜过滤. 溶液浇铸成膜(solvent-casting)时, 将聚合物溶液均匀涂于石英片表面, 在洁净工作台放置24 h待溶剂自然挥发成膜. 聚合物膜在40℃真空烘箱内放置24 h, 备用. 所得浇铸膜厚度约为(27±3) μm. 旋涂成膜(spin-coating)时, 石英片固定在KW-4A型匀胶机样品台上, 将聚合物溶液涂抹于石英片表面, 在3000 r/min转速下快速旋转30 s, 制备得到厚度约为500 nm的SIS旋涂膜. SIS旋涂和浇铸膜厚度均大于尺寸受限效应产生影响的临界厚度(约为100~200 nm)[43,44], 两者的厚度差异不会影响SIS膜的表面结构. 原子力显微镜(AFM)发现, SIS膜表面平整, 均方根粗糙度(roughness, RMS)小于3 nm. 文中未加额外说明的是溶液浇铸法制备的SIS膜.

2.3　SIS膜表面环境响应性实验

通过构建不同溶剂气氛(环己烷、丁酮)来控制环

表 1　溶剂与聚合物的Flory-Huggins相互作用参数[a)]

	BP (℃)	γ (mN/m)	δ (cal/cm^3)$^{1/2}$	$\chi_{PS\text{-}solvent}$	$\chi_{PI\text{-}solvent}$
环己酮	155[39]	34.5[39]	9.9[39]	0.37[b)]	0.48[b)]
甲苯	111[39]	28.5[39]	8.9[39]	0.43[40]	0.40[40]
环己烷	81[39]	24.3[39]	8.2[39]	0.53[b)]	0.35[b)]
丁酮	80[39]	23.9[39]	9.3[39]	0.34[b)]	0.40[b)]
PS	–	40.7[41]	9.1[39]	–	–
PI	–	32.1[42]	8.0[39]	–	–

a) BP代表溶剂沸点; γ为表面张力; δ为溶度参数; b) 聚合物-溶剂Flory-Huggins相互作用参数($\chi_{polym\text{-}solvent}$)通过公式$\chi_{polym\text{-}solvent}=V_s(\delta_{solv}-\delta_{polm})^2/RT+0.34$计算得到[39], 其中, V_s为溶剂摩尔体积, δ_{solv}和δ_{polm}为溶剂和聚合物的溶度参数, R为摩尔气体常数, T为温度. $\chi_{polym\text{-}solvent}$越小, 表明溶剂对聚合物的溶解性越优异

境, 研究SIS膜表面结构对溶剂气氛的响应. 分别将环己烷和丁酮置于密闭玻璃器皿内, 25℃下放置5 d, 使容器内充满溶剂饱和蒸气. 将SIS膜置于充满环己烷或丁酮饱和蒸气的容器中, 放置72 h后, 将聚合物膜取出, 在40℃真空烘箱内放置12 h, 得到干燥的SIS膜.

2.4 聚合物膜表面结构表征

SIS膜表面润湿性通过静态接触角进行表征. 静态接触角采用躺滴法(sessile drop method)使用DSA 10-MK2液滴形状分析仪(Kruss公司, 德国)进行测量. 去离子水为测试液体, 每次测量所用水滴体积为3 μL. 测试温度为25℃, 空气湿度为40%~50% RH.

利用原子力显微镜研究SIS膜表面相分离及纳米力学性质. AFM测试在XE-100型原子力显微镜(PASI, 韩国)上进行. 测量样品表面形貌时, 利用AFM轻敲模式(tapping model), 使用硅探针(共振频率为265~400 Hz, 力常数为20~75 N/m)进行测量. 聚合物膜表面力学性质通过AFM力-距离曲线(force-distance, F-D)模式进行测定. 通过测量AFM针尖逼近样品表面以及回撤过程中针尖所受力与针尖-样品表面相对位移的关系来反馈样品表面弹性模量[45~48]. F-D测试在AFM接触模式下进行, 采用力常数为0.45~5.0 N/m的硅探针. 针尖逼近速率和针尖撤离速率为100 nm/s. 所有F-D谱图测试均使用同一根探针. 测试温度为25℃, 空气湿度为40%~50% RH.

利用和频振动光谱(SFG)研究SIS膜表面化学结构. 和频振动光谱分析在和频振动光谱系统(EKSPLA公司, 立陶宛)上进行, 实验原理和方法可参见本课题组已发表论文[5,49,50]. 和频光谱测量的可见光波长为532 nm, 入射角度为60°. 红外光波长调谐范围为1000~4300 cm^{-1}, 入射角度为53°. 入射可见和红外光在样品表面交叠, 产生和频信号. 本文搜集了ssp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光的偏振)的SFG谱图, 光谱测量波长范围为2800~3100 cm^{-1}, 扫描步长为5 cm^{-1}, 每点累加300次(6 s).

3 结果与讨论

3.1 不同成膜溶剂所制备SIS膜的表面结构

接触角测量技术和SFG是表征固体表面结构的有效手段, 可获得距表面约1.0 nm深度内表面结构信息[17,33,34,51]. 不同成膜溶剂所制备SIS浇铸膜表面水接触角值如图1(a)所示. 环己酮为溶剂制备的SIS膜表面接触角(96°±2°)与PS均聚物值(91°±2°)[52]较接近; 环己烷和甲苯为溶剂时, SIS膜表面接触角与PI均聚物数值相近. 利用SFG对SIS膜表面结构进行研究(图1(b)). SFG谱图上2845与2920 cm^{-1}振动峰来自于PI链段上CH_2对称和反对称伸缩振动[47,50]; 3020和3060 cm^{-1}谱峰来自于PS链段苯环υ_{20b}和υ_2模式振动[53,54]. 从图1(b)可以发现, 所有SIS膜表面SFG谱图出现强度较高的PI链段CH_2对称与反对称伸缩振动峰. 不同之处在于, 环己酮为溶剂时, 谱图上出现明显的苯环υ_{20b}和υ_2振动峰; 甲苯和环己烷为溶剂时, 几乎观察不到苯环振动峰. SFG和接触角结果表明, 环己酮为成膜溶剂时, SIS膜表面被PS与PI共同占据, 而环己烷和甲苯为溶剂的SIS膜表面几乎全部被PI链段覆盖.

原子力显微镜(AFM)通过探测“针尖-样品”相互作用的变化, 可获得材料表面力学性质及微相分离信息. 相较于接触角和SFG, AFM具有更深的探测深度, 反映数十纳米深度表面(近表层, near surface)聚集态的信息[35~38]. 利用AFM的“力-距离”模式对SIS膜表面黏弹性进行研究. 图2为SIS表面“力-距离”曲线(*F-D*曲线). *F-D*曲线的横坐标表示针尖与样品表面的相对位移, 纵坐标表示针尖受力大小. 根据针尖与样品的相互作用, *F-D*曲线包含一个逼近/回撤周期. 针尖开始从距离样品表面很远处(a)往表面靠近, 到达b处, 受到来自样品表面的吸引力, 针尖跳跃地与样品表面接触(b到c); 然后, 悬臂梁施加恒定载荷挤压表面, 针尖插入表面(c到d); 当针尖受力达到2 nN时, 开始回撤; 撤回过程中(d到e), 由于针尖与样品表面的黏附作用, 样品表面被拉起产生一定形变; 到达e处, 针尖开始与样品表面分离, 到达f处针尖完全与样品表面脱离. *F-D*曲线中, 针尖插入样品表面过程(c到d)的直线斜率反映了样品表面软硬度[45,47-49], 斜率绝对值越小, 表明样品表面越软, 弹性模量越低. 图2(B)显示了不同溶剂制备SIS膜表面*F-D*曲线c→d部分直线斜率. 以环己烷、甲苯、环己酮为溶剂时, 其斜率绝对值分别为0.19、0.24和0.57 nN/nm, 说明环己酮为溶剂的SIS表面弹性模量最高. 相较于玻璃态的PS, PI在室温下处于模量极低的黏流态. *F-D*曲线说明环己酮为成膜溶剂的SIS膜近表层存在较多PS组分, 而环己烷和甲苯为溶剂制

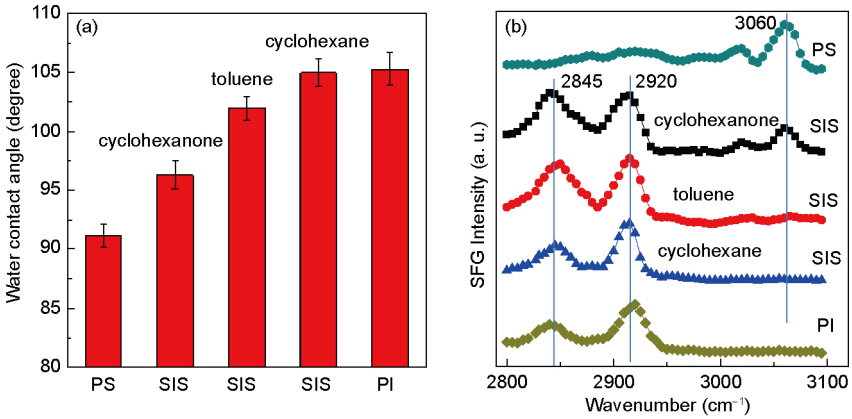


图 1　不同成膜溶剂制得SIS膜表面水接触角(a)以及和频振动光谱图(b) (ssp偏振组合). PI和PS代表聚异戊二烯和聚苯乙烯均聚物(网络版彩图)

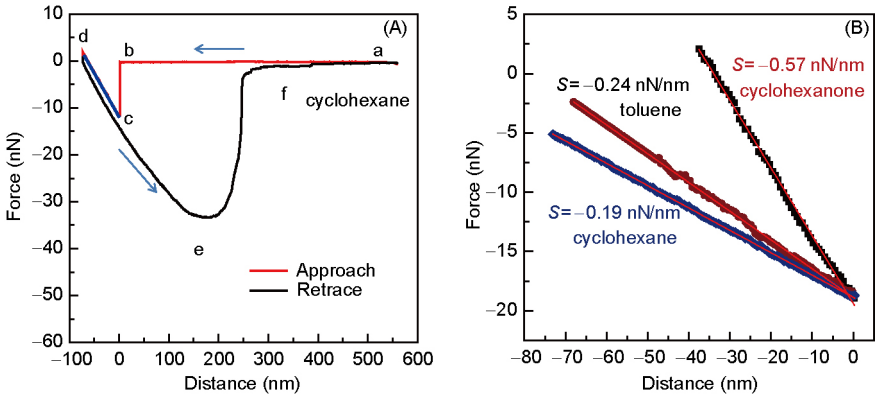


图 2　(A) 环己烷为溶剂时, SIS膜表面AFM探针单次逼近、回缩的“力-距离”曲线(*F*-*D*曲线); (B) 不同溶剂制备SIS膜表面“力-距离”曲线中针尖插入样品表面部分的斜率(网络版彩图)

备SIS膜近表层区域主要被低模量PI组分占据. 这一结果与SFG及接触角结论相吻合.

图3为SIS膜表面的AFM相图. 由于PS与PI不相容, SIS膜表面都出现微相分离现象; 其中亮区为PI, 暗区为PS组分[55~57]. 环己酮为溶剂时, SIS形成PI球或棒分散在PS基体中的结构; 甲苯为溶剂则形成PS柱平躺在PI基体的结构; 环己烷为溶剂时形成PS柱垂直分散在PI中的结构. 随着成膜溶剂从环己酮向甲苯、环己烷依次转变, SIS从PI为分散相、PS为连续相的反转相(inverted phase)[55,57,58]往PS为分散相、PI为连续性的正常相(normal phase)[55,57,58]结构转变. 成膜溶剂诱导产生不同微相结构是由于溶剂对PS及PI不同的溶解能力所致[56,58]. 表1提供了各溶剂与PS及PI的Flory-Huggins相互作用参数(χ). 通过对比χ值, 可知环己烷和甲苯为PI选择性溶剂, 环己酮为PS的选择性溶剂. 因此, 环己酮溶液中, 溶剂分子聚集在PS链段周围, 使PS链段舒展, 形成PS链段包裹PI的构象. 溶液固化后形成PS为连续相的反转相结构. 而甲苯和环己烷对PI具有选择亲和作用, SIS在溶液中采取PI包裹PS链段的构象, 则形成PI为连续相的正常相结构.

结合以上结果可推测不同溶剂制备SIS膜表面结构, 如图3所示. 环己酮为溶剂时, SIS表面为PS与PI共存, 具有PI球或棒镶嵌在PS中的聚集态结构; 甲苯和环己烷为溶剂时, 膜最外层完全为PI覆盖, 其下为PS柱分散在PI基体中的结构. SIS膜表面形成PI富集层是界面热力学的结果. 由于PI (σ_{PI}=32.1 mN/m[39,42])具有比PS (σ_{PS}=40.7 mN/m[39,41])更低的表面能, 成膜过程中低表面能组分往表面富集, 在膜表面形成PI富集层. 表面富集层的存在已得到许多实验证实. Magonov等[38]利用原子力显微镜, He等[25]、Hasegawa等[59]、Ishizu

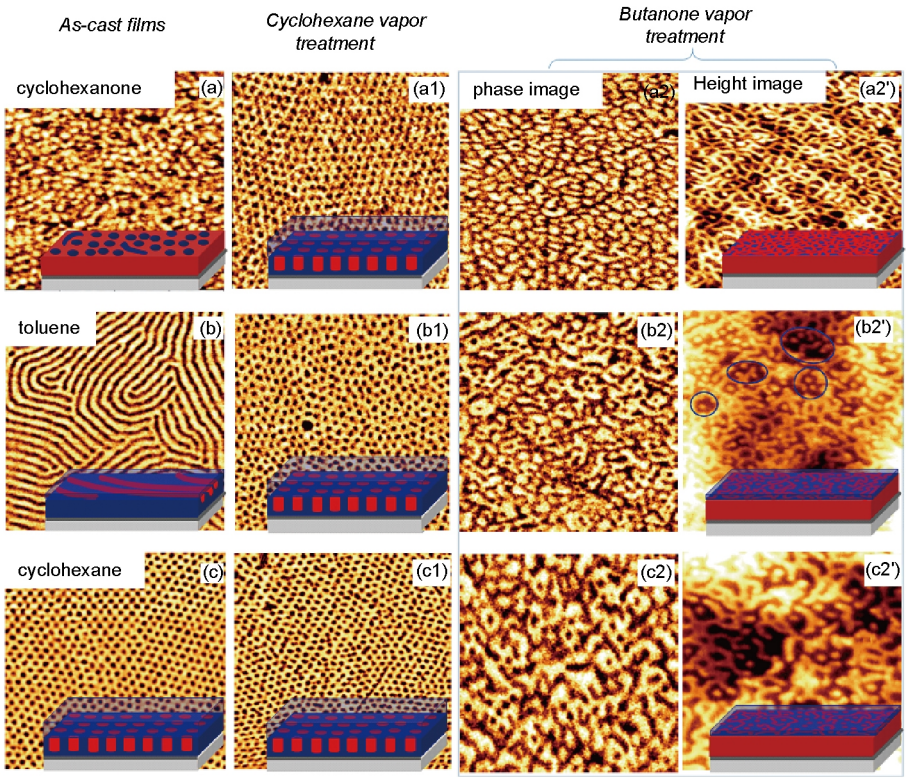


图 3 环己酮(a)、甲苯(b)、环己烷(c)为溶剂SIS浇铸膜及其依次经环己烷(a1–c1)、丁酮(a2–c2)蒸气处理后的AFM相图(1 μm×1 μm). 同时还提供了丁酮蒸气处理后SIS膜表面AFM高度图(a2'–c2'). 图中示意图为SIS膜的可能结构(网络版彩图)

等[60]、Kim等[61]利用透射电子显微镜直接观察到了SB/SI表面存在低表面能组分(PB/PI)富集层, 厚度可达20 nm.

3.2 成膜溶剂对SIS膜表面溶剂蒸气响应行为影响

图4为不同成膜溶剂制备SIS浇铸膜经环己烷和丁酮蒸气交替处理后膜表面接触角的变化. 对于环己酮为成膜溶剂的SIS膜, 经环己烷蒸气处理后表面接触角从95°升高至105° (与PI均聚物数值相同, 如图1所示); 再经丁酮处理, 接触角降低至95°. 随着环己烷和丁酮蒸气交替处理, SIS膜表面接触角发生可逆变化, 表现出优异的溶剂蒸气响应性. 然而, 甲苯和环己烷制备的SIS膜表面对溶剂蒸气不敏感; 无论采用何种溶剂对表面进行处理, 膜表面接触角基本维持在105°左右.

图5为不同溶剂蒸气处理后SIS膜表面SFG谱图. 环己酮为成膜溶剂的SIS膜经环己烷蒸气处理, SFG谱图上3020和3060 cm^{-1}处苯环振动峰消失; 再经丁酮蒸气处理后, 苯环振动峰再次出现(图5(a)). 这说明环己烷和丁酮蒸气交替处理, 环己酮为溶剂所制备 SIS 膜

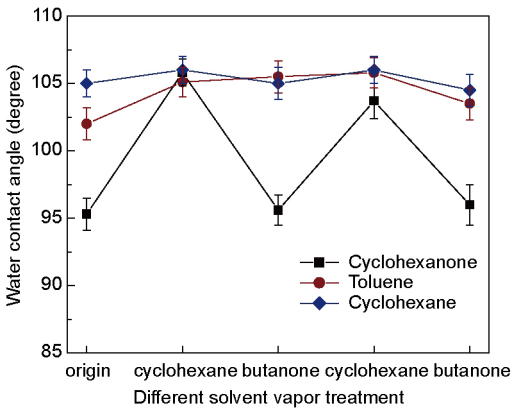


图 4 不同成膜溶剂(环己酮、甲苯、环己烷) SIS浇铸膜经环己烷和丁酮蒸气交替处理后的接触角变化(网络版彩图)

表面结构发生从纯PI占据到PS与PI共存状态的转变. 该响应性是由环己烷和丁酮对PS、PI不同的选择性亲和作用所致. 环己烷为PI选择性溶剂, 诱导PI往表面迁移, 膜表面为PI占据; SIS膜再经PS选择性溶剂(丁酮)处理, 诱导部分PS往表面迁移, 膜表面恢复至PS与

PI共存状态. 然而, 甲苯和环己烷制备SIS膜并不具备所述溶剂蒸气响应性, 表面一直为PI占据, 不随溶剂蒸气处理发生明显变化(图5(b, c)). SFG数据与图4接触角结果吻合.

利用AFM对溶剂蒸气处理后SIS膜相分离结构进行研究(图3). 对于所有SIS膜, 环己烷(PI选择性溶剂)蒸气处理后形成PS柱分散在PI基体中的结构; 再经PS选择性溶剂(丁酮)处理, 由于丁酮对PS的选择性溶解作用使环己烷处理所形成PS为分散相的结构转变为PS为连续相的反转相结构. 然而, 不同溶剂制备SIS膜经丁酮蒸气处理后形成的反转相结构存在一定差异(图3). 环己酮为成膜溶剂的SIS膜表面PS组分聚集形成密集的"织网"结构, PI为分散相镶嵌在PS"织网"内. 对于甲苯和环己烷为溶剂制膜的SIS膜, 丁酮蒸气处理后, 仅形成不完整网状结构. 局部区域仍保留了环己烷蒸气处理所形成的PS柱分散在PI基体中的结构(图3圆圈区域). 结合图3~5可推测不同溶剂蒸气处理后SIS表面结构变化, 如图3中的示意图所示.

3.3　制膜方式对SIS表面溶剂蒸气响应行为的影响

制膜方法对SIS膜溶剂蒸气响应行为也会产生影响. 图6和7为甲苯为溶剂, 旋涂成膜法(spin-coating)制备SIS膜表面接触角、SFG谱图以及AFM图. SIS旋涂膜表面水接触角为 94°, 接近 PS 均聚物值 (91°±2°)[52],

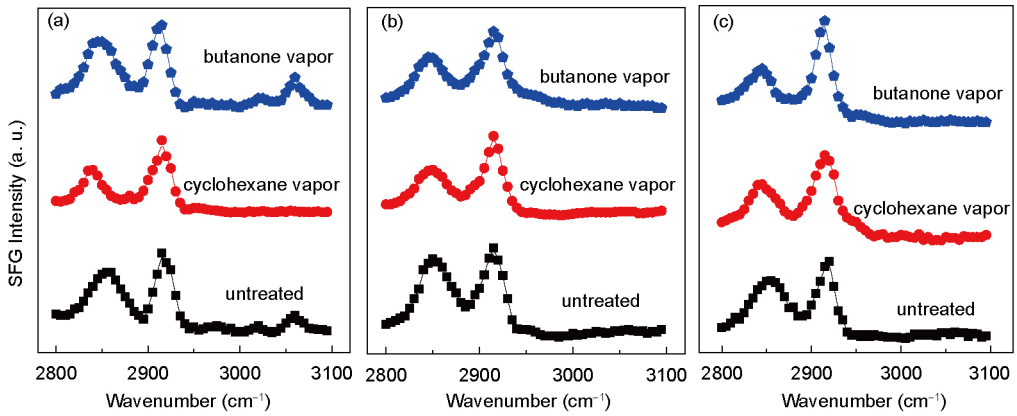


图 5　不同成膜溶剂(环己酮(a), 甲苯(b), 环己烷(c))制备的SIS浇铸膜依次经环己烷、丁酮蒸气处理后的SFG谱图(网络版彩图)

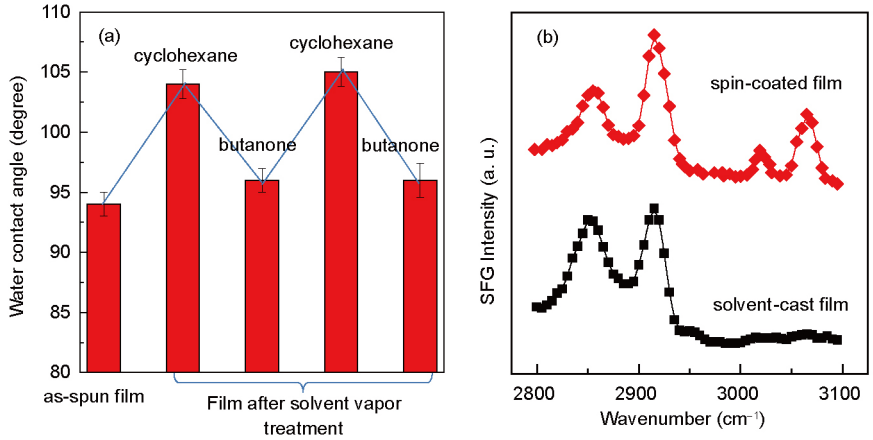


图 6　(a) 甲苯为溶剂SIS旋涂膜经环己烷、丁酮蒸气处理后表面接触角的变化; (b) 甲苯为溶剂SIS旋涂膜和浇铸膜的SFG谱图(网络版彩图)

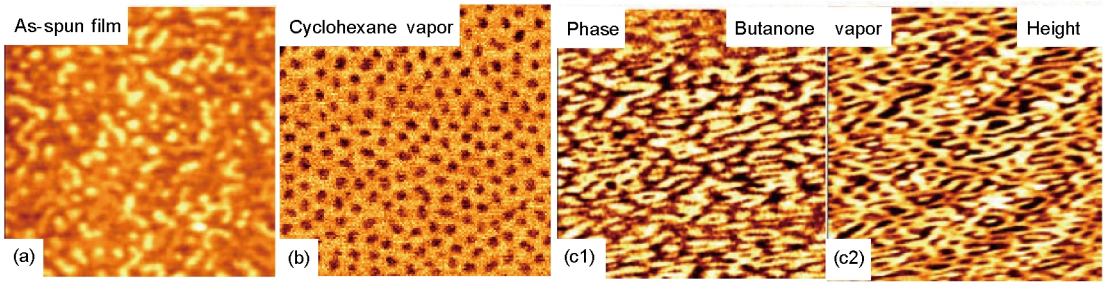


图 7 (a) 甲苯为成膜溶剂的SIS旋涂膜、及其依次经环己烷(b)、丁酮(c1)蒸气处理后表面AFM相图(0.7 μm×0.7 μm). 同时还提供了丁酮蒸气处理后SIS膜表面AFM高度图(c2) (网络版彩图)

SFG谱图上出现明显的苯环振动峰, 表明膜表面为PS与PI共存. 同时, AFM结果(图7)显示, SIS旋涂膜表面相分离程度较低, 形成条状PI镶嵌在PS基体中的反转相结构. 制膜方式通过影响聚合物膜固化过程来影响表面结构. 旋涂成膜属于动态制膜方式, 制膜过程的离心力导致溶液中高分子链偏离静态下无规线团构象[54,62]. 同时, 溶剂快速挥发使SIS分子链来不及组装便被冻结下来, 形成相分离程度较低的结构, 膜表面为PS与PI共同占据, 具有与环己酮为溶剂浇铸膜相似的表面结构.

与其浇铸膜不同, 甲苯为溶剂SIS旋涂膜表现出较好的环境响应性; 膜表面接触角随环己烷、丁酮蒸气处理发生变化(图6(a)). 同时, AFM结果(图7)表明, 环己烷蒸气处理后, SIS旋涂膜表面形成PS柱镶嵌在PI基体中的结构. 再经丁酮处理, 形成PS织网状结构. 对比SIS浇铸膜的结果(图3), 可以发现SIS甲苯旋涂膜具有与环己酮浇铸膜相似的溶剂蒸气响应行为, 都具有较好的溶剂蒸气响应性; 并且丁酮蒸气处理后, 均形成由PS连续相构成的密集“织网”相分离结构(图3和7). 另外, 环己烷和环己酮为成膜溶剂时, 由于SIS旋涂膜和浇铸膜形成相似的微相分离结构, 两种成膜方式所得SIS膜表面表现出相同的溶剂蒸气响应行为.

3.4 制备条件对SIS表面溶剂蒸气响应行为影响的原因探讨

从图3插图可以看出, 不同制膜条件所得SIS膜经环己烷蒸气处理后均形成表面被PI覆盖的膜结构, 然而再经丁酮蒸气处理却形成了明显差异的表面结构. 认为丁酮蒸气处理后形成不同的表面结构主要与SIS膜初始聚集态结构有关. 环己烷为制膜溶剂时, SIS浇铸膜形成垂直PS柱分散在PI基体中的结构(图3). 根据SIS相图[63~65]可知, 其属于该体系SIS的平衡态结构[55,57,66]. 甲苯为成膜溶剂时形成PS柱平躺在PI基体, 接近平衡态的结构. 平衡态的分子处于自由能较低的势能阱内, 较高的能垒使其结构不容易变化. 溶剂蒸气处理后, 分子链部分保留其原始结构, 造成环己烷、甲苯为成膜溶剂的SIS膜经环己烷、丁酮蒸气处理后仅形成不完整的网状结构, 局部区域仍保留了PS柱分散在PI基体中的平衡态结构(图3). 然而, 环己酮为成膜溶剂的浇铸膜以及甲苯为溶剂的旋涂膜具有PS为连续相的反转相, 属于不稳定的非平衡态结构. 溶剂蒸气下, 分子链易于调整构象达到新的平衡, 形成相应的聚集态结构. 所以, 环己酮为溶剂的浇铸膜及甲苯为溶剂的旋涂膜经丁酮蒸气处理后可形成完整的PS连续相结构、PI镶嵌在PS“织网”内(图3).

SIS膜在丁酮蒸气下形成不同的织态结构对SIS表面重构产生影响, 决定了最终形成的表面结构. 由于PI表面张力比PS低($\sigma_{PI}<\sigma_{PS}$)[39,41,42], 丁酮蒸气诱导形成的PS与PI共存的结构不能稳定存在. 当样品从蒸气中取出, 低表面能PI会往表面富集. 对于环己酮为成膜溶剂的浇铸膜及甲苯为溶剂的旋涂膜, 丁酮蒸气处理形成紧密的PS为连续相的网络结构, PI被限制在玻璃态PS网络中, 使其不易往表面富集. SIS膜保留了蒸气氛围下形成的PS、PI共存的表面结构(图3). 这一过程可用SFG进行验证(图8), 可以发现, 环己酮为成膜溶剂的浇铸膜依次经环己烷、丁酮蒸气处理后在真空烘箱中放置6 h后, 表面结构不发生变化, 一直是PS与PI共存. 然而, 对于环己烷和甲苯为成膜溶剂的SIS浇铸膜, 丁酮蒸气处理仅形成不完整的网络结构(图3), PS网络对PI运动能力限制作用小, 与空气接触后PI向表面富集, 在膜表面形成PI富集层. 图8为丁酮蒸气处理

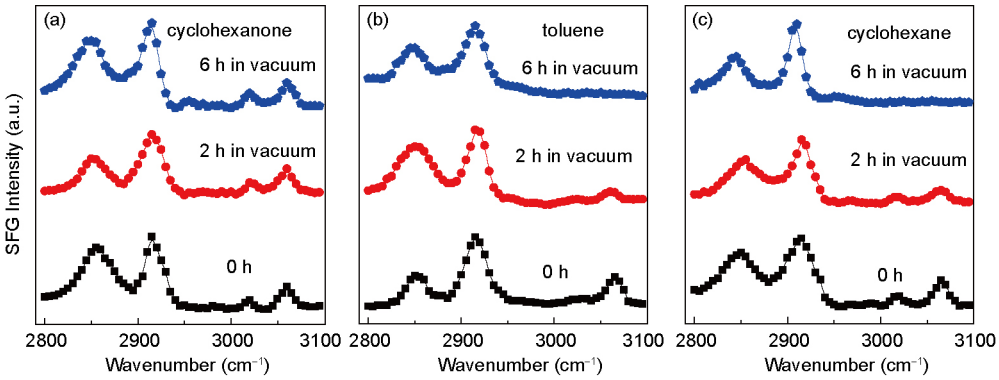


图 8　不同成膜溶剂(环己酮(a)、甲苯(b)、环己烷(c))所制备SIS浇铸膜依次经环己烷、丁酮蒸气处理后, 在真空中放置不同时间的SFG谱图(网络版彩图)

后, 在真空中放置6 h, 甲苯和环己烷为溶剂制备SIS浇铸膜的SFG谱图, 可以发现, 谱图上苯环振动峰消失. 因此, 甲苯和环己烷为成膜溶剂制备的浇铸膜经丁酮蒸气处理后, 膜表面仍为PI覆盖, 接触角维持105°. 该研究充分说明, 聚合物软物质特征在构建功能材料方面的潜力. 利用特定结构聚合物, 通过调控聚合物膜制备途径和方法, 可构建具有不同环境响应性的表面, 为智能表面材料的设计提供新思路.

4　结论

高分子的软物质特性使其在智能材料领域得到了广泛应用. 一般通过分子结构设计调控高分子环境响应行为. 我们发现, 改变成膜条件亦可实现对聚合物膜表面环境响应行为的调控. 以SIS为模型聚合物, 研究了不同成膜溶剂及制膜方式所得SIS膜表面结构及其溶剂蒸气响应行为. 发现以环己酮为溶剂的浇铸膜及甲苯为溶剂的旋涂膜表面润湿性随环己烷和丁酮蒸气交替处理发生变化; 甲苯和环己烷为溶剂的浇铸膜表面性质不随溶剂蒸气处理而变化. 成膜条件对SIS表面溶剂蒸气响应行为的调控主要与SIS膜初始相分离结构有关. 环己酮为溶剂的浇铸膜和甲苯为溶剂的旋涂膜形成PS为连续相的非平衡态结构, 易于在溶剂蒸气诱导下形成新的聚集态结构. 该SIS膜依次经PI (环己烷)、PS (丁酮)选择性溶剂处理后, 形成PS为连续相的密集网状结构, PI被限制在PS网络中, 使得低表面能PI组分不能往表面富集, 保留了丁酮蒸气氛围下形成的PS与PI共存的表面结构, 接触角降低, 表现出溶剂蒸气响应性. 反之, 甲苯和环己烷为溶剂的浇铸膜形成接近热力学平衡态的PI为连续相结构, 分子链聚集态转变难度较大. 经环己烷和丁酮蒸气处理, SIS膜形成不完整的网状结构, 局部区域保留了PI为连续相的结构, 其对PI运动能力限制作用有限; 与空气接触后, 在膜表面形成PI富集层, 接触角与SIS膜初始值相同, 造成PS为分散相的SIS表面不具备溶剂蒸气响应性. 该研究充分说明了加工过程与制备条件对聚合物表面性质的重要调控作用.

参考文献

1　Russell TP. *Science*, 2002, 297: 964–967
2　Garbassi F, Morra M, Occhiello E. *Polymer Surfaces from Physics to Technology*. New York: John Wiley & Sons, 1994
3　Wang X, Chen ZF, Shen ZQ. *Sci China Ser B*, 2005, 48: 553
4　Chen Q, Zhang D, Somorjai G, Bertozzi CR. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 446–447
5　Zuo B, Hu Y, Lu X, Zhang S, Fan H, Wang X. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 3396–3406
6　Senshu K, Yamashita S, Mori H, Ito M, Hirao A, Nakahama S. *Langmuir*, 1999, 15: 1754–1762
7　Luzinov I, Minko S, Tsukruk VV. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 635–698
8　Synytska A, Biehlig E, Ionov L. *Macromolecules*, 2014, 47: 8377–8385
9　Crowe JA, Genzer J. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17610–17611

10 Khongtong S, Ferguson GS. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7254–7255
11 Chen T, Ferris R, Zhang J, Ducker R, Zauscher S. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 94–112
12 Liu Y, Mu L, Liu B, Kong J. *Chem Eur J*, 2005, 11: 2622–2631
13 Stuart MAC, Huck WTS, Genzer J, Müller M, Ober C, Stamm M, Sukhorukov GB, Szleifer I, Tsukruk VV, Urban M, Winnik F, Zauscher S, Luzinov I, Minko S. *Nat Mater*, 2010, 9: 101–113
14 Nandivada H, Ross AM, Lahann J. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 141–154
15 Wandera D, Wickramasinghe SR, Husson SM. *J Membr Sci*, 2010, 357: 6–35
16 Crowe-Willoughby JA, Stevens DR, Genzer J, Clarke LI. *Macromolecules*, 2010, 43: 5043–5051
17 Wang XP, Wang XB, Chen ZF. *Polymer*, 2007, 48: 522–529
18 Wong D, Jalbert CA, O'Rourke-Muisener PAV, Koberstein JT. *Macromolecules*, 2012, 45: 7973–7984
19 Horinouchi A, Atarashi H, Fujii Y, Tanaka K. *Macromolecules*, 2012, 45: 4638–4642
20 Opdahl A, Somorjai GA. *Langmuir*, 2002, 18: 9409–9412
21 Chen C, Clarke ML, Wang J, Chen Z. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 2357–2363
22 Inutsuka M, Yamada NL, Ito K, Yokoyama H. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 265–268
23 Zhao B, Haasch RT, MacLaren S. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6124–6134
24 Zhao B, Brittain WJ. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3557–3558
25 Guo R, Huang H, Chen Y, Gong Y, Du B, He T. *Macromolecules*, 2008, 41: 890–900
26 Wang Y, Hong X, Liu B, Ma C, Zhang C. *Macromolecules*, 2008, 41: 5799–5808
27 Shelton CK, Jones RL, Dura JA, Epps TH III. *Macromolecules*, 2016, 49: 7525–7534
28 Jackson EA, Lee Y, Radlauer MR, Hillmyer MA. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 27331–27339
29 宫玉梅, 何天白. 高分子通报, 2009, 5: 1–12
30 Shen YR. *The Principles of Nonlinear Optics*. New York: Wiley Inter Science, 1984
31 Superfine R, Huang JY, Shen YR. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 1066–1069
32 Zhuang X, Miranda PB, Kim D, Shen YR. *Phys Rev B*, 1999, 59: 12632–12640
33 Holmes-Farley SR, Reamey RH, Nuzzo R, McCarthy TJ, Whitesides GM. *Langmuir*, 1987, 3: 799–815
34 Holmes-Farley SR, Whitesides GM. *Langmuir*, 1987, 3: 62–76
35 Satomi N, Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T. *Macromolecules*, 2001, 34: 6420–6423
36 Bodiguel H, Montes H, Fretigny C. *Rev Sci Instrum*, 2004, 75: 2529–2535
37 Knoll A, Magerle R, Krausch G. *Macromolecules*, 2001, 34: 4159–4165
38 Magonov SN, Cleveland J, Elings V, Denley D, Whangbo MH. *Surf Sci*, 1997, 389: 201–211
39 Brandrup J, Immerut EH, Grulke EA. *Polymer Handbook*. 4th ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1999
40 Huang CI, Chapman BR, Lodge TP, Balsara NP. *Macromolecules*, 1998, 31: 9384–9386
41 Lewin M, Mey-Marom A, Frank R. *Polym Adv Technol*, 2005, 16: 429–441
42 Lee LH, Lee H. *J Polym Sci A*, 1967, 5: 1103–1118
43 左彪, 何婷婷, 李俊燕, 徐王杰, 杨菊萍, 王新平, 沈之荃. 中国科学: 化学 2015, 45: 139–157
44 Fasolka MJ, Mayes AM. *Annu Rev Mater Res*, 2001, 31: 323–355
45 Opdahl A, Koffas TS, Amitay-Sadovsky E, Kim J, Somorjai GA. *J Phys-Condens Matt*, 2004, 16: R659–R677
46 Kim JH, Kim SC. *Macromolecules*, 2003, 36: 2867–2872
47 赵玉荣, 陈天宇, 左彪, 严卓华, 王新平, 沈之荃. 中国科学: 化学, 2010, 40: 1025–1034
48 刘望龙, 左彪, 杨燕航, 丁佳, 王新平, 沈之荃. 中国科学: 化学, 2013, 43: 1336–1345
49 Zuo B, Zheng FF, Zhao YR, Chen TY, Yan ZH, Ni H, Wang X. *Langmuir*, 2012, 28: 4283–4292
50 Yan ZH, Zhang RP, Zhao YR, Zuo B, Zheng FF, Chen TY, Wang XP, Shen ZQ. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1263–1273
51 Zuo B, Liu Y, Wang L, Zhu Y, Wang Y, Wang X. *Soft Matt*, 2013, 9: 9376–9384
52 Liberelle B, Giasson S. *Langmuir*, 2007, 23: 9263–9270
53 Chen C, Wang J, Woodcock SE, Chen Z. *Langmuir*, 2002, 18: 1302–1309
54 Tsuruta H, Fujii Y, Kai N, Kataoka H, Ishizone T, Doi M, Morita H, Tanaka K. *Macromolecules*, 2012, 45: 4643–4649
55 Huang H, Hu Z, Chen Y, Zhang F, Gong Y, He T, Wu C. *Macromolecules*, 2004, 37: 6523–6530
56 Kim G, Libera M. *Macromolecules*, 1998, 31: 2569–2577
57 Huang H, Zhang F, Hu Z, Du B, He T. *Macromolecules*, 2003, 36: 4084–4092
58 Gong Y, Huang H, Hu Z, Chen Y, Chen D, Wang Z, He T. *Macromolecules*, 2006, 39: 3369–3376

59 Hasegawa H, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1985, 18: 589–590
60 Ishizu K, Yamada Y, Fukutomi T. *Polymer*, 1990, 31: 2047–2052
61 Kim G, Libera M. *Macromolecules*, 1998, 31: 2670–2672
62 刘英军, 朱玉梅, 王宇, 李雪华, 左彪, 杨菊萍, 王新平, 姚炎庆, 沈之荃. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1986–1995
63 Bianchi U Pedemonte E, Turturro A. *Polymer*, 1970, 11: 268–276
64 Leibler L. *Macromolecules*, 1980, 13: 1602–1617
65 Fredrickson GH, Leibler L. *Macromolecules*, 1989, 22: 1238–1250
66 Zhang Q, Tsui OKC, Du B, Zhang F, Tang T, He T. *Macromolecules*, 2000, 33: 9561–9567

Environmental adaptivity of the surface of styrene-isoprene-styrene tri-block copolymers films controlled by the film-preparation kinetics

Biao Zuo[1], Yue Liu[1], Shuaifeng Chang[1], Tianyu Chen[1], Xinping Wang[1*], Yanqing Yao[1], Zhiquan Shen[2]

[1] *Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*
[2] *Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*
**Corresponding author (email: wxinping@zstu.edu.cn)*

Abstract: The responses of the surface structures to the solvent vapor treatment for the films of styrene(S)/isoprene(I)/styrene(S) tri-block copolymers (SIS) prepared by various casting solvents and film-formation methods (solvent-casting and spin-coating) were investigated by contact angle measurement, atomic force microscopy (AFM) and sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG). It was shown that the surface wettability of the SIS solvent-cast films (cyclohexanone as solvent) and spin-coated films (toluene as solvent) exhibited the reversibly switching properties, if alternately exposed them to the vapor of PI-selective (cyclohexane) and PS-selective (butanone) solvents. However, for the solvent-cast films prepared by cyclohexane and toluene solution, the wettability of the films surface did not change, regardless of which solvent was applied in vapor treatment. It was claimed that the difference in the phase-separation structure of the SIS films prepared using different casting solvents and film-formation methods is the main reason for the discrepancy in the surface adaptive behavior. If the films have the equilibrium phase structures, the energy barrier for the conformation adjustment is apparently larger, and therefore it is hard to change the aggregation structure to accommodate the new solvent-vapor environment. While for the films having the non-equilibrium phase-separation structures, the conformational adjustment under the different solvent vapor will become relatively easier. Owing to this effect, the prepared SIS films with various film-formations kinetics can form different aggregation structures after a specific solvent vapor treatment, and finally leads to dissimilar surface structure. As a result, the surface wettability of these films exhibit different responsiveness to solvent vapor.

Keywords: styrene/isoprene/styrene tri-block copolymers, environmental adaptivity, surface structure, sum frequency generation vibrational spectroscopy, solvent vapor annealing

doi: 10.1360/N032017-00090