

[研究快报]

单色化 X 射线对薄膜表面高分子降解行为的影响

由吉春¹, 李兴林², 石彤非¹, 苏朝晖¹, 安立佳¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室,

2. 国家电化学和光谱研究分析中心, 长春 130022)

关键词 单色化 X 射线; 降解; X 射线光电子能谱; 薄膜表面

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)07-1495-03

对于高分子薄膜材料, 由于表面分子处于与本体不同的环境中, 所以高分子薄膜的很多性质与本体的差别很大. 这就使得高分子薄膜的很多应用, 例如涂层技术、吸附、选择性渗透膜以及光电器件等^[1,2], 都与薄膜的表面性质有密不可分的关系. 因此, 对于高分子薄膜表面性质的研究报道很多. 研究方法包括原子力显微镜(AFM)^[3~5]、扫描电子显微镜(SEM)^[6]、光电子能谱(XPS)^[7,8]及动态二次离子质谱(DSIMS)^[9]等.

利用 XPS 可以对样品表面进行元素定性和定量分析, 从而得到其表面组成、结构及元素价态等信息^[7,10]. 由于 X 射线对高分子样品的损伤(如降解), 在早期的实验中大多采用离位的方法^[7,10]对样品表面进行元素定性和定量分析.

近年来, 有关用原位方法研究样品表面的报道逐渐增多^[11,12], 并且开始采用单色化 X 射线作为射线源. 因此, X 射线对样品的影响愈加突出. 为此我们采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和苯乙烯-丙烯腈无规共聚物(SAN)薄膜体系, 在不同的实验温度下, 研究了单色化的 X 射线对其中一个组分(PMMA)降解行为的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 聚甲基丙烯酸甲酯[Poly(methyl methacrylate), PMMA, $M_w = 3.87 \times 10^5$, $M_w/M_n = 3.72$]粉末和苯乙烯-丙烯腈共聚物[Poly(styrene-*ran*-acrylonitrile); SAN, $M_w = 1.49 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.66$, 其中 AN 的质量分数为 30%]颗粒分别购于 Acros 和 Aldrich 公司.

带有温控装置的光电能谱仪(Thermo ESCALAB 250, 英国热电公司), 单色化的 X 射线能量为 $h\nu = 1486.6$ eV. 将旋涂完毕的薄膜样品置于 XPS 样品腔内, 在 1×10^{-6} Pa 真空条件下放置 12 h, 以除去残留的溶剂. 然后分别升温至 25, 80, 130 和 185 °C, 用 X 射线不间断地照射样品表面, 同时测量样品表面各元素及其摩尔比例.

1.2 样品制备 将切割成 1 cm × 1 cm 的单晶硅片置于由体积分数为 80% H₂SO₄, 30% H₂O₂ 和去离子水(体积比 100: 35: 15)配成的清洗液中, 于 80 °C 煮 30 min, 再用去离子水将硅片于 80 °C 煮 30 min, 然后用去离子水冲洗干净, 最后用高纯氮气吹干. 配制 10 g/L 的 PMMA/SAN(质量比为 50: 50)的 1,2-二氯乙烷溶液, 并将其旋涂于处理过的硅片上, 转速为 2000 r/min, 旋涂时间为 30 s. 用德国 Bruker 公司的 D8 Discover X 射线薄膜反射仪测试, 测得薄膜厚度为 130 nm.

收稿日期: 2008-03-20.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(批准号: 50503022)、国家自然科学基金创新研究群体科学基金(批准号: 50621302)和国家重点基础研究发展规划项目基金(批准号: 2003CB615600)资助.

联系人简介: 石彤非, 男, 博士, 副研究员, 主要从事高分子本体及薄膜相行为的研究. E-mail: tfshi@ciac.jl.cn

苏朝晖, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事高分子表面科学的研究. E-mail: zhsu@ciac.jl.cn

2 结果与讨论

2.1 单色化 X 射线导致的降解行为 在指定温度下, 以单色化的 X 射线照射样品表面, 同时收集表面的 C, N 和 O 元素的 XPS 谱图. 图 1 给出 C_{1s} 的结果(以 185 °C 的结果为例). 图 1 中有 4 个较为明显的峰, 分别对应 PMMA 和 SAN 中不同的结构^[13,14]. 284.6 eV 处的峰可归属于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$, 而 286.8 和 288.8 eV 处的峰可分别归属于 $\text{C}=\text{N}$ 和 PMMA 中的酯基 $\text{C}(\text{O}-\text{C}=\text{O})$. 291.3 eV 处的峰可归属于苯环中 $\pi-\pi^*$ 键.

酯基只存在于 PMMA 中, 且只有 SAN 中才有 $\pi-\pi^*$ 键的存在. 从图 1 中 288.8 和 291.3 eV 峰的变化可以定性地了解样品表面二者含量的变化. 在实验刚刚开始时, 酯基峰 (288.8 eV) 较强, 而 291.3 eV 处的峰很弱. 随着 X 射线照射时间的延长, 288.8 eV 处的峰很快减弱, 当照射 9 min 时, 这个峰基本消失; 相反, 在 291.3 eV 处的峰却逐渐变强. 说明表面的 PMMA 迅速减少, 而 SAN 的含量却有较大幅度的增加.

造成上述结果的可能原因有两种解释: 一种是由于 PMMA 和 SAN 在 185 °C 是相分离的, 分离后, PMMA 向薄膜的内部迁移, 而 SAN 向表面迁移; 另一种是 PMMA 在单色化 X 射线的照射下发生了降解, 导致表面 PMMA 含量的降低. 第一种解释是不成立的, 因为在 185 °C, PMMA 比 SAN 更容易向样品的表面迁移^[15], 且高分子的迁移比较缓慢, 要在 9 min 内完成上述迁移是很困难的; 我们在其它温度下 (25, 80, 130 °C) 也观察到了相似的实验结果, 并且 25 和 80 °C 均低于 PMMA 和 SAN 的玻璃化转变温度 (分别是 128 和 112 °C), 在玻璃化转变温度以下, 高分子链难以移动. 因此, 造成上述表面 PMMA 含量降低的原因不是 PMMA 和 SAN 的迁移, 而是由于单色化 X 射线的存在而导致 PMMA 的降解.

此外, 既然旋涂在很短时间内完成, 薄膜中并没有形成 SAN 的润湿层, 并且经过较长时间的照射 (图 1 中 60 min 的结果), 酯基峰 (288.8 eV) 没有再次增强, 说明薄膜中 SAN 没有发生降解.

2.2 降解行为与温度的关系 由于 O 元素只存在于 PMMA 中, 并且两种高分子都含有 C 元素, 可采用 XPS 谱图中 O 元素与 C 元素面积的比值表征样品表面的组成. 较大的 O/C 元素面积比对应较高的 PMMA 含量, 而较低的 O/C 对应较高的 SAN 含量.

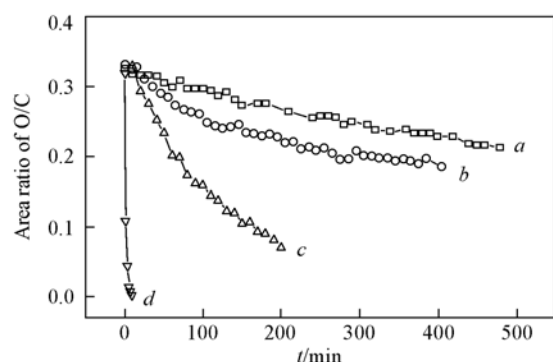


Fig. 2 Degradation of PMMA at different temperatures
Degradation temperature/°C: a. 25; b. 80; c. 130;
d. 185.

在图 2 中, 在不同温度下起始的 O/C 元素面积比具有较接近的数值, 并且这一数值 (约为 0.32) 大于 PMMA/SAN (质量比为 50:50) 共混物的理论计算值 (0.166). 说明起始阶段表面的 PMMA 含量高于 SAN 含量. 随着 X 射线照射时间的延长, O/C 元素面积比的数值逐渐下降, 表明 PMMA 的表面含量在减少, 也就是 PMMA 发生了降解.

从图 2 可以发现, 25 °C 下, O/C 元素面积比的变化是最慢的, 即在这一温度下, PMMA 的降解速率最慢. 当实验温度为 80 °C 时, 这一比值降低的速率明显加快. 同样, 在玻璃化转变温度以上, 130 和 185 °C 的降解更加迅速. 总体来说, 实验温度高于或者低于玻璃化转变温度, 对降解的发生与否没有影响; 升高或者降低实验温度, 只能改变降解的速率: 较高的温度时, 降解速率较快; 温度较低时, 降解速率较慢.

在没有 X 射线存在的条件下, PMMA 的降解温度大约是 234.2 °C (TGA 测得). 但由于 X 射线的照

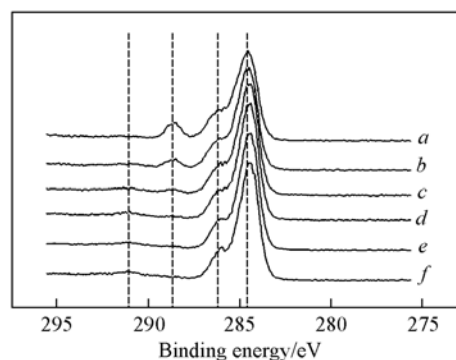


Fig. 1 Influence of X-ray on C_{1s} spectra at 185 °C
Irradiation time/min: a. 1; b. 3; c. 5; d. 7;
e. 9; f. 60.

射, 样品表面的高分子链可以获得额外的能量, 使得 PMMA 在降解温度以下, 甚至在常温下就发生了降解. 当然, 实验温度越接近其自身的降解温度, 这种降解的速率就越快. 由于 XPS 和其它 X 射线设备在高分子研究中的广泛应用, 这种单色化的 X 射线对样品的影响必须得到足够的重视.

参 考 文 献

- [1] Geoghegan M. , Krausch G. . Prog. Polym. Sci. [J] , 2003 , **28** : 261—302
- [2] Budkowski A. . Adv. Polym. Sci. [J] , 1999 , **148** : 1—111
- [3] WANG Hui-Liang(汪辉亮) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2006 , **27**(8) : 1570—1574
- [4] Müller-Buschbaum P. , Gutmann J. S. , Stamm M. . Macromolecules[J] , 2000 , **33**(13) : 4886—4895
- [5] Yang G. , Woodhouse K. A. , Yip C. M. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2002 , **124**(36) : 10648—10649
- [6] Monar K. , Phillips P. J. . Macromolecules[J] , 1999 , **32**(18) : 5852—5859
- [7] Slep D. , Asselta J. , Rafailovich M. H. , *et al.* . Langmuir[J] , 1998 , **14**(17) : 4860—4864
- [8] Kassis C. M. , Steehler J. K. , Betts D. E. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1996 , **29**(9) : 3247—3254
- [9] Coulon G. , Russell T. P. , Deline V. R. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1989 , **22**(6) : 2581—2589
- [10] Wei X. L. , Fahlman M. , Epstein A. J. . Macromolecules[J] , 1999 , **32**(9) : 3114—3117
- [11] Vovk G. , Chen X. , Mims C. A. . J. Phys. Chem. B[J] , 2005 , **109**(6) : 2445—2454
- [12] Lim S. L. , Tan K. L. , Kang E. T. . Langmuir[J] , 1998 , **14**(18) : 5305—5313
- [13] Ton-That C. , Shard A. G. , Teare D. O. H. , *et al.* . Polymer[J] , 2000 , **42** : 1121—1129
- [14] Jönsson S. K. M. , Birgeron J. , Crispin X. , *et al.* . Synthetic Metals[J] , 2003 , **139**(1) : 1—10
- [15] Wang H. , Composto R. J. . Interface Science[J] , 2003 , **11** : 237—248

Investigation of Degradation Behavior of Polymer on Surface of Film Due to the Existence of Monochromatic X-ray

YOU Ji-Chun¹ , LI Xin-Lin² , SHI Tong-Fei^{1*} , SU Zhao-Hui^{1*} , AN Li-Jia¹

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry,

2. National Analytical Research Center of Electrochemistry and Spectroscopy, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Degradation and its temperature dependence of poly(methyl methacrylate) (PMMA) in the blend film of PMMA/SAN were investigated *via in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that thermal degradation of PMMA takes place at 185, 130, 80 °C and even room temperature due to the existence of monochromatic X-ray. Furthermore, the degradation rate depends crucially on the experiment temperature.

Keywords Monochromatic X-ray; Degradation; X-ray photoelectron spectroscopy; Surface of film

(Ed. : W, Z)