

综 述

端基功能化聚合物的表面性能

王晓宾, 叶 鹏, 王新平^{*}

(浙江理工大学化学系, 教育部先进纺织材料与制备技术重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 综述了端基功能化聚合物表面结构与性能的最新研究进展。聚合物端基功能化是实现聚合物表面改性的一种有效技术。通过端基功能化可以精确控制聚合物表面功能基团的种类和数量, 从而影响聚合物表面的化学结构与性能。重点论述了功能化端基在聚合物表面的离析现象和产生这一现象的原因, 以及功能化端基对聚合物表面分子运动能力的影响。本文还介绍了近年来用于研究端基功能化聚合物表面的表征新技术, 如 SFG、NR、SSIMS 等。对端基功能化聚合物表面的环境响应性也进行了阐述。指出了利用不同功能化端基可以有效地控制聚合物表面的亲疏水性。并对端基功能化聚合物的应用进行了展望。

关键词: 表面改性; 聚合物表面; 端基功能化; 表面性质

高分子材料应用于生活中的各个方面, 其中许多应用涉及到高分子材料的表面性能, 如湿润性、印刷性能、润滑性能和生物相容性等。但一种高分子材料很难同时满足实际应用对其本体和表面性能的要求, 因此常需要对其表面进行改性。高分子材料的表面改性方法种类繁多^[1~8], 如等离子体处理、电晕处理、表面化学反应和表面接枝等。这些改性方法虽然能改善高分子材料的表面性能, 但对材料表面基团的种类和数量很难进行精确的控制。利用共混或共聚物中某一组分离析到表面能克服上述不足, 但另一组分的引入在一定程度上也会影响材料的本体性能(如力学性能、透明性)。近年来研究发现, 通过端基功能化可以改变原聚合物表面性能。同时由于功能化端基在分子链两端含量较低, 对本体性能影响很小, 目前被认为是一种能精确控制表面基团种类和数量的改性方法^[9]。以下就功能化端基对聚合物表面性能影响的研究进展进行综述。

1 功能化端基在聚合物表面离析现象的研究

聚合物表面的化学组成和结构决定其表面性能。由于端基在聚合物中所占比例很小, 研究各种功能化端基对聚合物表面结构性能的影响需要一些特殊的研究手段。近年来, 多种表面研究技术被用于研究聚合物功能化端基与其表面性能之间的关系。

(1) 接触角及表面自由能的测定 接触角(CA)测定技术被认为是最灵敏的表面研究方法, 其所涉及的表面深度约 $0.5\text{ nm}^{[10, 11]}$ 。接触角常被用于表征固体表面的润湿性, 以研究固体表面结构的变化。同时, 聚合物的表面自由能也可通过接触角测定。

将小分子量氟烷基端基化的氘化聚苯乙烯(dPS-TFE)定量加入普通聚苯乙烯(PS)中, dPS-TFE/PS 共混物表面的水接触角随体系中 dPS-TFE 含量的增加而增加, 当 dPS-TFE 含量达到 10% 时, 接触角由最初的 93.4° 增加到约 99° ^[12], 说明疏水性端基可用于提高聚合物表面疏水性。对端羧基化聚苯乙烯[PS-(COOH)₂]和端羟基化聚苯乙烯[PS-(OH)₂]进行研究^[13, 14], 将两种聚苯乙烯溶液浇铸成膜于玻璃板上, 测定其与玻璃相接触面的水接触角, 发现 PS-(COOH)₂ 为 68.3° , PS-(OH)₂ 为 76.5° , 末端基化聚苯乙烯为 85.1° , 而两者在空气面的水接触角基本相同。将小分子量端羧基聚苯乙烯加入到普通聚苯乙烯中, 其在

基金项目: 国家自然科学基金项目(20474058); 浙江省自然科学基金重点项目(Z503201);

作者简介: 王新平(1964 年—), 男, 博士, 教授, 主要从事高分子表面和功能膜分离膜研究。E-mail: wxinping@yahoo.com.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

玻璃面的接触角随加入量增加而降低,约 1% 时达到稳定值。其原因是为了使界面自由能最低,低表面能基团离析到与空气接触的界面,高表面能基团离析到与玻璃接触的界面^[15]。

对不同分子量氟功能化端基聚苯乙烯(PS-F)表面自由能的测定^[16]也表明端基对表面自由能的贡献:未氟化 PS 表面自由能为 32.4 mN/m,数均分子量为 148000 的 PS-F 表面自由能为 29.7 mN/m,数均分子量为 5000 的 PS-F 表面自由能降为 19.9 mN/m,接近聚四氟乙烯的表面自由能(18.2 mN/m)。相应的计算结果表明表面氟化基团体积分数从 0.19 增至 0.87。理论上讲,分子量小,体系中端基数量多,可供离析在聚合物材料表面的端基也增多,端基对表面性能的影响就越显著;分子量大,体系中端基数少,可供离析在聚合物材料表面的端基也较少,端基对表面性能的影响减弱。端基对聚合物表面自由能的影响,在 De Gennes^[17]提出的高分子表面自由能(γ)与分子量的关系式中已有体现:

$$\gamma = \gamma_{\infty} - \frac{k}{M_n} \quad (1)$$

式中, γ_{∞} 为分子量趋近无穷时的表面自由能, k 与 x 为常数,其中 x 与端基和主链表面能之差有关,其值介于 0.5 和 1 之间。

对不同分子量、端基功能化的聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面自由能测定结果^[18]显示,随着聚合物分子量的增加,端基氟化的 PDMS 表面自由能逐渐升高,端基为氨基的 PDMS 表面自由能逐渐降低;当数均分子量超过约 10000 以后,两种端基功能化的 PDMS 表面自由能与末端基功能化的 PDMS 表面自由能相等,不再随分子量变化。研究者认为功能化端基在表面的离析量随分子量增加而减少,最终不再影响表面自由能。由以上可见,通过控制分子量可以控制表面基团数量。降低分子量可增加功能化端基对表面的改性效果,但分子量降低过多会影响高分子材料本体的力学性能。

(2) 表面组成的测定 中子反射(NR)、静态二次离子质谱(SSIMS)和光电子能谱(XPS)常被用于研究聚合物表面的化学组成。

在用中子反射研究端基时通常要求先对分子主链或端基上的氢进行氘化,以区分识别主链和端基。中子反射不仅可用于测定聚合物空气表面的化学元素,对于一些在基体(如硅片、玻璃片)上的薄膜,中子可透过本体,从而能够测定薄膜/基体界面处的化学元素^[19,20]。对于上文提到的 dPS-TFE/PS 共混物,中子反射测得结果表明,当 dPS-TFE 含量为 10% 时,共混物表面氟化端基的体积分数超过 20%^[12]。这说明其表面疏水性增加是由氟化端基在表面的离析引起。将不同端基功能化聚苯乙烯成膜于硅片上,中子反射对端基在聚合物膜不同界面分布的研究得出很有趣的结果^[15]。对于氟化端基的聚苯乙烯膜,在聚合物/空气界面,氟化端基大量离析,而在聚合物/硅片界面,氟化端基含量低,小于其在本体中的含量;对于端羧基化的聚苯乙烯膜,端羧基在聚合物/空气界面含量低,却在聚合物/硅片界面大量离析。这说明为降低界面自由能,低表面自由能的氟化端基易向聚合物/空气界面离析,高表面自由能的端羧基易向聚合物/硅片界面离析。由此可见,采用端基改性高分子材料表面时,需要选择合适的界面环境。

静态二次离子质谱通过检测由高能粒子撞击样品表面所产生的二次离子以确定样品的表面组成^[21]。采用这项测试技术研究两种嵌段共聚物^[22~23]:氘化聚苯乙烯-氢化聚苯乙烯-氘化聚苯乙烯(D-H-D,氘化部分摩尔数占 0.047)和氢化聚苯乙烯-氘化聚苯乙烯-氢化聚苯乙烯(H-D-H,氘化部分摩尔数占 0.067),发现 D-H-D 和 H-D-H 表面端基含量都远高于本体。研究者认为除了由于表面自由能因素端基易向高分子材料表面离析之外,从熵的角度讲,其相对于主链而言的高自由度也使之易于向表面离析。

光电子能谱通过检测由 X 射线照射表面激发产生的光电子以研究表面化学成分,通过改变 X 射线入射角还可测出材料表面不同深度的元素分布^[21],因此可被用于研究功能化端基在材料表面深度方向上的分布。采用 XPS 对端氨基化聚二甲基硅氧烷/真空界面处硅元素与氮元素比例进行测定^[24],发现从界面到聚合物本体,硅元素与氮元素比例逐渐降低,表明极性氨基含量逐渐增加。向末端基化聚环氧乙烷(PEO)中加入同一分子量端基氟化的聚环氧乙烷,XPS 结果表明,氟化端基在共混物表面处的含量高于本体区域,且随体系中端基氟化 PEO 含量增加而增加。当体系中端基氟化 PEO 含量达到约 20% 时,其表面氟化端基含量就与纯端基氟化 PEO 表面氟化端基含量相当^[25]。这表明,除了通过控制分子量来控制表面基团数量外,还可向末端基化聚合物中定量加入相应端基化聚合物以控制表面基团数量。有时为使

材料表面富集大量端基, 常加入小分子量端基化聚合物, 小分子量聚合物既能增加体系中端基含量, 也比大分子量聚合物更易向表面离析^[26-28]。

(3) 表面基团的测定

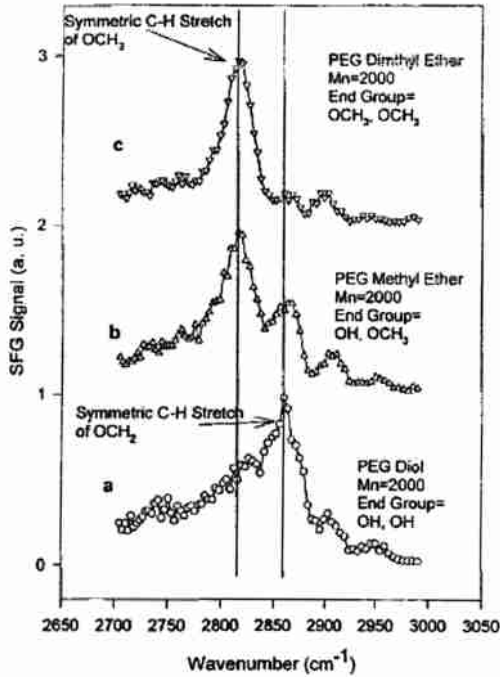


图 1 带有不同端基聚乙二醇 ($M_n=2000$) 的和频能谱 (ssp)

Figure 1 SFG spectra (ssp) of poly(ethylene glycol) ($M_n=2000$) with different end groups

近些年发展起来的和频能谱(SFG) 具有表面单分子层灵敏度, 可直接测定聚合物表面基团^[29]。采用 SFG 不仅可以测得端基是否在表面存在, 还能提供端基在表面的取向信息^[30-31]。利用 SFG 对不同端基化聚乙二醇表面进行研究能直接反映端基在聚合物最表层的状态^[32]。如图 1 所示, 聚乙二醇分子链两端为甲氧基时, 在聚合物与空气界面上, 2820 cm^{-1} 出现很强的甲氧基(—OCH₃)的 C—H 特征峰, 说明此时聚合物最表层主要成分是端基(即甲氧基); 分子链两端为羟基时, 只在 2865 cm^{-1} 出现分子主链(—O—CH₂—)的 C—H 特征峰, 说明此时聚合物最表层为主链, 不存在任何端基(即羟基)。

2 端基功能化聚合物表面的环境响应性

聚合物表面性质易随着使用环境的变化而改变, 这常使高分子材料失去由表面改性所获得的性能^[9]。端基功能化聚合物表面同样存在环境响应性。利用端基对环境的响应可以控制聚合物表面性质^[33]。如图 2(A) 所示, 接枝共聚物聚苯乙烯-*g*-聚环氧乙烷中聚环氧乙烷侧链末端为羟基(hydroxyl end groups)时, 真空环境下的聚合物表面主要成分为聚苯乙烯段, 处于水环境下时羟基和聚环氧乙烷侧链为主要成分; 聚环氧乙烷侧链末端为氟化基团(HFB end groups)时如图 2(B) 所示, 真空环境下的聚合物表面主要成分为氟化基团和聚环氧乙烷段, 置于水中后, 聚环氧乙烷段成为表面主要成分。将两种聚合物置于真空环境下经一定时间诱导后, 其表面又恢复到最初的状态。将聚异戊二烯末端为亲水基团的二嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯加入聚苯乙烯中, 也发现共混物表面在潮湿环境下变得更加亲水^[34]。以上研究都是将功能端基接在柔性链(聚环氧乙烷和聚异戊二烯的玻璃化温度都远低于室温)末端来考察其对表面环境响应性的影响。事实上, 功能端基处于聚苯乙烯链末端时, 其对表面环境响应性的影响同样不可忽视。Tanaka 等^[35]将端基氟化的聚苯乙烯表面置于 100℃水中 24 h 后, 采用 XPS 测得的表面氟碳比由最初的高于本体值变成与本体值相差无几。Koberstein 等^[9]将不同端基化的聚苯乙烯空气表面置于 55℃饱和水蒸气中, 发现表面对水接触角都随时间延长逐渐降低, 且端羧基化聚苯乙烯表面接触角降低

程度远大于氟化端基聚苯乙烯表面。本课题组对端羧基化聚苯乙烯、端羟基化聚苯乙烯及末端基化聚苯乙烯表面在 35℃ 水中的环境响应性进行的研究表明^[13, 14]：三种聚苯乙烯表面对水的初始接触角基本一致，浸入水中一段时间后，端羧基化聚苯乙烯和端羟基化聚苯乙烯表面对水接触角降低，后者降低速度快于前者，最后都降到一个稳定值达到平衡，而末端基化聚苯乙烯表面接触角几乎没有下降。这是由于在极性环境下(如水，水蒸气)，非极性端基(如氟化端基)从表面运动到本体，而极性端基(如羧基端基)从本体运动到表面的结果。

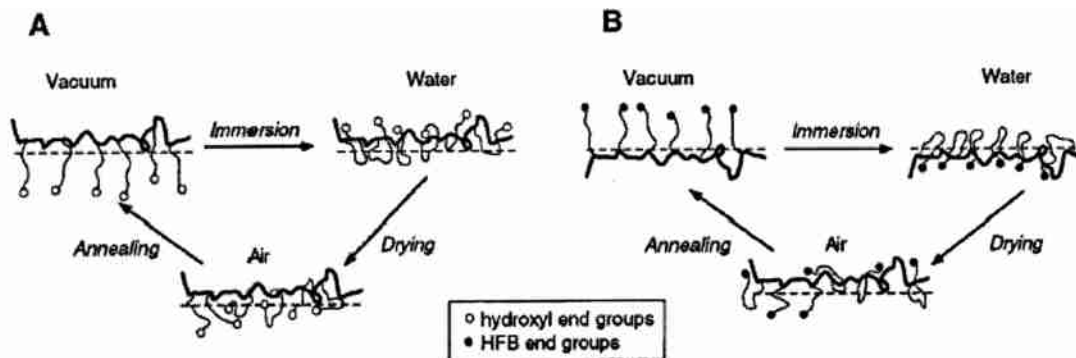


图 2 接枝共聚物聚苯乙烯-*g*-聚环氧乙烷中聚环氧乙烷侧链末端分别为羟基和含氟基团在不同环境下的分子重排示意图。深色线和浅色线分别为聚苯乙烯和聚环氧乙烷，虚线为膜表面，圆环为端基。

Figure 2 Graphic representation of the molecular restructuring of SgEO (A) and fSgEO (B) copolymers at the surface when exposed to different environments, where the thick and thin lines represent PS and PEO chains, respectively, the dashed lines indicate film surfaces, and the circles indicate end groups.

3 端基功能化聚合物表面的分子运动能力

上文提到端基功能化聚苯乙烯表面在低于其玻璃化温度($T_g = 100^\circ\text{C}$)的条件下对环境也有响应性。研究表明，聚合物表面分子运动能力比本体强可以归结为以下几个原因：端基在表面的离析^[36]，处于表面的分子链具有的较大运动空间^[37]，表面分子链缠绕的松弛^[38, 39]，表面分子链扭曲的构象^[40]等。对于端基功能化聚合物，研究表明不同的功能端基对表面分子的运动能力有很大影响。对于单分散端氨基化的聚苯乙烯，侧向力显微镜(LFM)所测结果表明其聚合物/空气表面在 20℃ 时处于玻璃态，而末端基功能化聚苯乙烯表面此时处于玻璃-橡胶转变态^[41]。这是由于极性的端氨基不易在聚合物/空气界面处离析，前者表面处端基的数量少于后者，所以前者表面的自由体积分数相应减小，分子运动能力减弱。用温度控

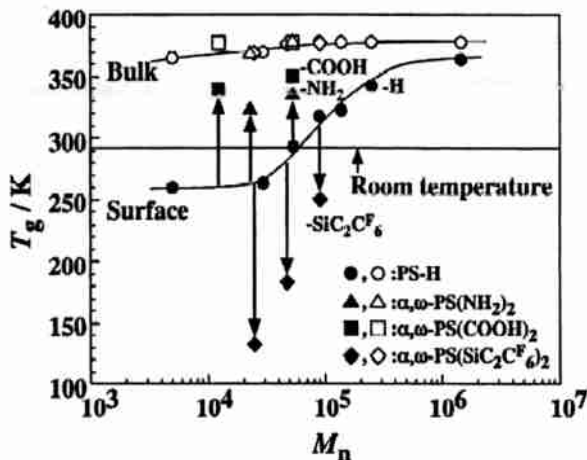


图 3 分子量对具有不同端基聚苯乙烯膜本体和表面玻璃化温度的影响。实心和空心的图标分别为表面和本体的玻璃化温度

Figure 3 Molecular weight dependence of surface and bulk T_g for PS films with various chain end groups.

The filled and open symbols denote the data for the T_g^s and T_g^b , respectively.

制扫描粘弹性显微镜(TDSVM)测定不同端基功能化聚苯乙烯表面玻璃化温度(T_g^s)。如图 3^[43]所示,对于同一分子量聚苯乙烯其表面玻璃化温度为:氟化端基聚苯乙烯<末端基化聚苯乙烯<端氨基化聚苯乙烯<端羧基化聚苯乙烯<聚苯乙烯本体 T_g 。由此可见,同一界面环境下,不同极性端基在表面离析量的差异也会导致表面玻璃化温度的差异。对端基氟化的聚(2-乙基吡啶) T_g^s 的研究^[43]也得到类似结果。

4 展望

端基功能化聚合物是一个多组分体系,对于多组分体系而言,为降低界面自由能,不同表面能的组分在聚合物表面的离析随界面环境变化而变化。采用端基功能化对聚合物材料表面进行改性要求端基能够有效地离析在材料表面,从以上研究可知,主要考虑两个方面:(1)功能基团的种类,当要求材料表面更加疏水时,可选择表面能低于高分子主链的基团,这类基团一般是甲基、氟化基团等;当要求材料表面更加亲水时,可选择表面能高于高分子主链的基团,如羟基、羧基、氨基等;(2)界面环境的影响,要求低表面能基团在材料表面离析时,需要一个非极性界面环境,如聚合物/空气界面;要求高表面能基团离析在材料表面时,需要一个极性界面环境,如聚合物/硅片界面。

目前,采用低表面能的功能化端基来提高材料表面疏水性的研究较多,如采用氟化端基、甲基提高聚苯乙烯、聚环氧乙烷表面的疏水性。这不仅与实际应用对低能表面的迫切需求相关,还因这类功能基团一般离析在材料与空气的界面处,易于探测。采用高表面能的功能化端基以提高高分子材料表面亲水性的研究对实际应用(如材料粘结性、生物相容性)同样重要,但高分子材料的加工过程通常是在非极性的空气环境中进行的,这样的界面环境不利于高表面自由能端基的离析,各种表面技术难于探测到这些基团,因此研究相对较少。

除此之外,端基功能化聚合物也被用于改善材料的界面结构与性能。一些研究者尝试采用亲水性端基来提高聚合物相容性。如聚丁二烯与聚二甲基硅氧烷是不相容的两种聚合物,在聚丁二烯中加入端羧基化聚丁二烯,聚二甲基硅氧烷中加入端氨基化聚二甲基硅氧烷,由于端基在两聚合物界面处的离析,两种聚合物相容性得到增强^[44];利用聚苯乙烯中端羧基在聚苯乙烯/环氧树脂界面处的离析,也使界面粘结性提高^[45]。末端基化聚苯乙烯中加入少量端氨基化的氟化聚苯乙烯后,在其与端基酸酐化的聚甲基丙烯酸甲酯界面处,端氨基与酸酐端基发生反应形成两亲性的嵌段共聚物,增强了两者的相容性^[46,47]。研究还发现,这种反应性端基的引入,使得两种共混物相分离不完全,从而也会影响共混物膜表面的化学组成^[48]。

随着对端基功能化聚合物表面结构与性能研究的逐步深入,科学研究者将就端基对聚合物表面的影响有更全面深入的了解,这将对高分子材料表面的设计起着积极的推动作用,同时对端基功能化聚合物的实际应用有着积极的意义。

参考文献:

- [1] Châtelier R C, Xie X, Gengenbach T R, et al. *Langmuir*, 1995, 11: 2576 ~ 2584.
- [2] Schuman T, Adolfson B, Wikström M, et al. *Prog Org Coat*, 2005, 54: 188 ~ 197.
- [3] Dadbin S. *Eur Polym J*, 2002, 38: 2489 ~ 2495.
- [4] Insepov Z, Hassanein A, Swenson D, et al. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 2005, 241: 496 ~ 500.
- [5] Beholz L G, Aronson C L, Zand A. *Polymer*, 2005, 46: 4604 ~ 4613.
- [6] Mirzataheri M, Mooshedien J. *Radiat Phys Chem*, 2006, 75: 236 ~ 242.
- [7] Kim G, Libera M. *Macromolecules*, 1998, 31: 2569 ~ 2577.
- [8] Chen X, Joseph A, Gardella J. *Macromolecules*, 1994, 27: 3363 ~ 3369.
- [9] Koberstein J T. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2004, 42: 2942 ~ 2956.
- [10] Tingey K G, Andrade J D. *Langmuir*, 1991, 7: 2471 ~ 2478.
- [11] Kwok I D Y, Neumann A W. *Adv Colloid Interface Sci*, 1999, 81: 167 ~ 249.
- [12] Schaub T F, Kellogg G J, Mayes A M, et al. *Macromolecules*, 1996, 29: 3982 ~ 3990.
- [13] Zhang H, Ni H G, Wang X P, et al. *J Membr Sci*, 2006, 281: 626 ~ 635.

- [14] 王新平, 陈志方, 倪华钢, 等. 高等学校化学学报, 2005, 26: 1752 ~ 1756.
- [15] Elman J F, Johs B D, Long T E, et al. *Macromolecules*, 1994, 27: 5341 ~ 5349.
- [16] Mason R, Jalbert C A, Muisener O, et al. *Adv Colloid Interface Sci*, 2001, 94: 1 ~ 19.
- [17] De Gennes P G. *Acad Sci*, 1988, 307: 1841 ~ 1844.
- [18] Jalbert C, Koberstein J T, Yilgor I, et al. *Macromolecules*, 1993, 26: 3069 ~ 3074.
- [19] Li Z X, Thirtle P N, Weller A, et al. *Physica B*, 1998, 248: 171 ~ 183.
- [20] Fragneto G, Li Z X, Thomas R K, et al. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 178: 531 ~ 537.
- [21] D. 布里格斯. 聚合物表面分析: X 射线光电子谱(XPS)和静态次级离子质谱(SSMS). 曹立礼, 邓宗武. 北京: 化学工业出版社, 2001, 1 ~ 197.
- [22] Affrossman S, Hartshome M, Jerome R, et al. *Macromolecules*, 1993, 26: 6251 ~ 6254.
- [23] Affrossman S, Hartshome M, Kiff T, et al. *Macromolecules*, 1994, 27: 1588 ~ 1591.
- [24] Jalbert C J, Koberstein J T, Balaji R, et al. *Macromolecules*, 1994, 27: 2409 ~ 2413.
- [25] Su Z, Wu D, Hsu S L, et al. *Macromolecules*, 1997, 30: 840 ~ 845.
- [26] Hariharan A, Kumar S K, Thomas P R. *Macromolecules*, 1990, 23: 3584 ~ 3592.
- [27] Rixens B, Severac R, Boutevin B, et al. *Polymer*, 2005, 46: 3579 ~ 3587.
- [28] Izumisawa S, Myung S J. *J Chem Phys*, 2002, 117: 3972 ~ 3977.
- [29] Chen Z, Shen Y R, Smorjani G A. *Annu Rev Phys Chem*, 2002, 53: 437 ~ 465.
- [30] Wang J, Paszti Z, Even M A, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7016 ~ 7023.
- [31] Chen Q, Zhang D, Bertozzi S G, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 446 ~ 447.
- [32] Chen Z, Ward R, Tian Y, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10615 ~ 10620.
- [33] Jannasch P. *Macromolecules*, 1998, 31: 1341 ~ 1347.
- [34] Anastasiadis S H, Retsos H, Pispas S, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 1994 ~ 1999.
- [35] Tanaka K, Kawaguchi D, Yokoe Y, et al. *Polymer*, 2003, 44: 4171 ~ 4177.
- [36] Mayes A M. *Macromolecules*, 1994, 27: 3114 ~ 3115.
- [37] Ngai K L, Rizos A K, Plazek D J. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 235: 435 ~ 443.
- [38] Bliznyuk V N, Assender H E, Briggs G A D. *Macromolecules*, 2002, 35: 6613 ~ 6622.
- [39] Brown H R, Russell T P. *Macromolecules*, 1996, 29: 798 ~ 800.
- [40] Akabori K, Tanaka K, Kajiyama T. *Macromolecules*, 2003, 36: 4937 ~ 4943.
- [41] Tanaka K, Jiang X, Nakamura K, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 5148 ~ 5149.
- [42] Kajiyama T, Satomi N, Yokoe Y, et al. *Macromol Symp*, 2000, 159: 35 ~ 42.
- [43] Jiang X, Tanaka K, Sakai A, et al. *Polymer*, 2001, 42: 8959 ~ 8964.
- [44] Fleischer C A, Morales A R, Koberstein J T. *Macromolecules*, 1994, 27: 379 ~ 385.
- [45] Norton L J, Smigolova V, Pralle M U, et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 1999 ~ 2008.
- [46] Lyu S, Cernohous J J, Bates F S, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 106 ~ 110.
- [47] Schulze J S, Moon B, Lodge T P, et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 200 ~ 205.
- [48] Kailas L, Bertrand P. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 6648 ~ 6651.

The Surface Properties of End-functional Polymers

WANG Xiao-Bin, YE Peng, WANG Xin-Ping^{*}

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

Abstract: This article reviews the recent progresses on the surface properties of end-functionalized polymers. The end-functionalization of polymer was a robust method to modify polymer surface. The kinds and the number of functional groups on the polymer surface can be precisely controlled by this method, which result in affecting the chemical structure and properties of polymer surface. The segregation phenomenon of end-functionalized groups of the polymer was discussed. Some analysis techniques such as SFG, NR and SSIMS, employed to characterize the surface of end-functionalized polymer were introduced. Surface reconstruction of end-functionalized polymers and the effect of end groups on the molecular movability on the polymer surface were discussed. It is pointed out that the polymer surface with desirable surface energy could be effectively achieved by changing the end groups of polymer. Forecast about application of end-functionalized polymer was presented.

Key words: Surface modification; Polymer surface; End-functional group; Surface property