

## 聚丙烯表面接枝 PNIPAAm 膜

### II. 表面特性和温度响应性研究\*

李 斌 陈文广 王晓工\*\* 周其库

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

**摘 要** 通过吸水率和接触角测定研究了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAAm) 接枝膜的温度敏感特性. 尽管非交联型接枝膜和交联型接枝膜的吸水特性没有显著差别, 但是交联组分的引入确实在一定程度上延缓了接枝膜的失水趋势, 同时也有利于接枝膜亲水性的提高. 对接枝膜进行接触角研究发现, 在某临界温度以下, 接触角随时间的变化表征了探测水滴与膜表面之间的相互作用过程. 为了消除接触角测定过程中水份蒸发造成的影响, 建立了接触角修正算法和修正经验关系式, 并发展了一种适合于温度敏感性接枝膜 LCST 测定的变温实时接触角测定方法. 提出了接枝膜与水滴相互作用过程分为两个阶段的模型, 并得到交联型 PP 接枝膜表面性能发生明显变化的临界接枝率为  $0.6 \text{ mg/cm}^2$  左右.

**关键词** PNIPAAm, 接枝膜, 温度敏感性, 吸水率, 变温实时接触角测定, LCST

迄今关于聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAAm) 紫外光接枝的文献报道大都着重于探索接枝膜的功能性, 如作为温度敏感性过滤膜和药物控制释放材料的应用等<sup>[1-6]</sup>, 但对于接枝膜的基本特性如表面性能等却鲜有涉及. 而对该类接枝膜表面结构和特性的深入了解, 将丰富对高分子结构与性能规律的认识, 并促进潜在的进一步应用和开发. 在前文[7]中已制备的具有不同接枝率的 PNIPAAm 接枝膜基础上, 本文通过吸水率和表面接触角测定等手段证明接枝膜具有良好的温度敏感特性, 并提出一种变温实时接触角测定方法, 利用它对接枝膜与水相互作用的动态过程进行了详细研究.

## 1 实验部分

接枝膜吸水率测定是将已充分干燥好的接枝膜(重  $W_1$ ) 在去离子水中浸泡 30 min 后, 以滤纸吸干膜表面附着的水, 快速称重 ( $W_2$ ). 接枝膜的吸水率 (Water absorbency, WA) 按下式计算:

$$WA = (W_2 - W_1) / S (\text{mg/cm}^2)$$

接枝膜的接触角 (Contact angle, CA) 测定在 DataPhysics 公司的 OCA-20 Contact Angle System 上进行. 采用动态连续跟踪测量模式, 根据不同膜的响应速率, 以 0.5 ~ 5 次/s 的速度采集样品的接触

角数据. 对每个膜样品, 在同一温度下, 分别测定 5 ~ 8 个部位的接触角, 取平均值. 变温 CA 测定时利用该仪器的温度控制单元进行恒温控制.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PNIPAAm 接枝膜的吸水特性

根据已有的大量研究, PNIPAAm 均聚物、共聚物和水凝胶都表现出明显的温度响应性. 在温度低于低临界溶解温度 (Lower critical solution temperature, LCST, 综合各文献报道, 一般为 30 ~ 35℃) 时, 聚合物因吸水而溶解或溶胀; 而当温度高于 LCST 时, 由于氢键的破坏和异丙基疏水性的增强, 聚合物呈现疏水特征. 因而在 LCST 附近, 聚合物的溶解性或吸水率发生急剧变化. 在聚合物溶液的条件下, 常因释放水分而聚集成微球状分散于水中, 导致如光散射等其它性能的变化.

图 1 显示由不同方式制备的以 PP 为基材的 PNIPAAm 接枝膜的吸水率对温度变化的响应. 非常明显, 以 PP 为基材的 PNIPAAm 接枝膜具有明显的表面温敏特性. 由不同方式引发接枝反应所得到的接枝膜其吸水率随温度的变化趋势和曲线形状并无明显区别. 在 24 ~ 30℃ 的温度范围内吸水率发生急剧下降, 在温度超过 35℃ 以后, 吸水率基本都维持在很低的稳定水平. 这说明在由休

眠基引发接枝方式的第一步即含休眠基膜的制备过程中,引入的微量丙烯酸成分对接枝膜的温敏特性不产生明显影响.这一点也可以由接枝膜在  $10 \sim 18^\circ\text{C}$  范围内的吸水率与接枝率的关系得知.由图 2,在一定范围内,接枝膜的吸水率基本与其接枝率成正比,而与引发和接枝方式无关.

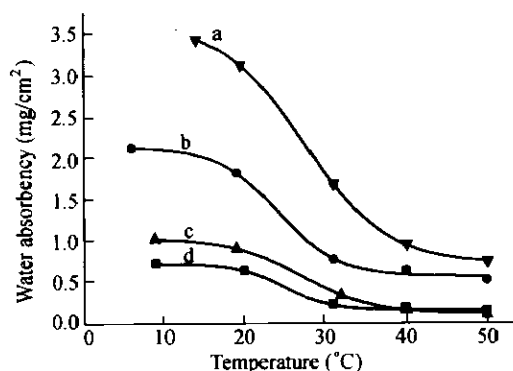


Fig. 1 The change of water absorbencies of uncrosslinked photografted PP films with temperature

a) dormant radical grafted,  $GY = 1.31 \text{ mg/cm}^2$ ; b) BP pre-dipping grafted,  $GY = 0.91 \text{ mg/cm}^2$ ; c) dormant radical grafted,  $GY = 0.56 \text{ mg/cm}^2$ ; d) XT pre-dipping grafted,  $GY = 0.30 \text{ mg/cm}^2$

图 1 中曲线 a 和 b 代表了较高接枝率的接枝膜.高接枝率的接枝膜在 LCST 以下,具有较高的吸水率;同时,在 LCST 附近,吸水率的变化也更大.这与单位面积上接枝 PNIPAAm 的量较多是一致的.尽管在 LCST 以上 PNIPAAm 分子链亲水性发生明显变化,但表面膜仍有一定的亲水性,这从表面膜在 LCST 以上的吸水率可以看出.在 LCST 以上的吸水率大小同样与单位面积表面上接枝 PNIPAAm 的量有关.

与非交联型 PNIPAAm 相比,当在接枝组份中引入交联单体  $N, N'$ -亚甲基双丙烯酰胺 (MBAAm) 后,所得到的交联型 PNIPAAm 接枝膜的吸水率随温度变化曲线形状并没有明显差别,并且接枝膜的交联度即 MBAAm 的含量高低对吸水率的影响也不大.此外,在接枝率相近的情况下,交联型和非交联型接枝膜的吸水率也无显著差别.从实验结果看不出交联成分的明显影响,是由于在膜上接枝层很薄造成的.

将具有不同接枝率的 PNIPAAm 接枝膜置于室温 ( $17.5^\circ\text{C}$ ) 下连续称重,以考察它们因水分蒸发而失水的情况.图 3 中各曲线代表不同时刻接枝膜所含水分占其初始含水量(即同温度下接枝

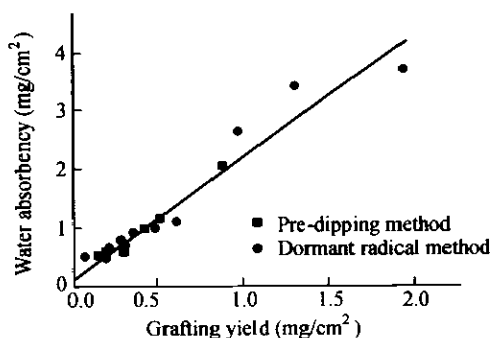


Fig. 2 The relationship between water absorbencies and grafting yields of uncrosslinked photografted PP films

膜的饱和吸水量)的百分比.可以看出,随着放置时间的延长,接枝膜中所吸收的水分逐渐丧失,初期失水速度比较快,随后逐渐变缓.接枝率越高,失水速度越慢.对比非交联型和交联型接枝膜的恒温失重情况,发现在接枝率较低时,二者失水速度没有区别,但随接枝率的提高,交联型接枝膜的失水速度明显低于非交联型接枝膜.这说明尽管交联组份的引入对接枝膜的吸水率贡献不大,但在一定程度上延缓了膜中水分的蒸发.

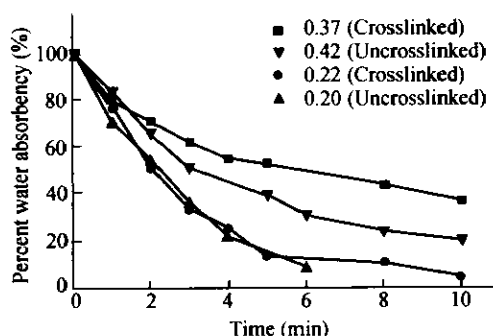


Fig. 3 The reduced water absorbencies of crosslinked and uncrosslinked photografted PP films change at  $17.5^\circ\text{C}$

## 2.2 PNIPAAm 接枝膜的表面接触角

由于 PNIPAAm 接枝层在温度低于或高于 LCST 时分别表现出亲水性和疏水性,因而膜表面性质必然在 LCST 附近发生剧变,通过测定接枝膜在不同温度下的接触角,就可以描述膜表面的这种变化.更进一步地,我们发现接枝膜的表面接触角并不是恒定的,而是随时间推移发生不同程度的下降.接触角随时间的这种变化表征了接枝层与探测水滴的相互作用过程,因而对不同温度下接枝膜的接触角进行动态跟踪就显得特别有意义.

图 4 为非交联型 PNIPAAm 接枝膜在不同温度下接触角随时间的变化关系. 由图可以看出, 在一定温度以下(图示约为  $31^{\circ}\text{C}$ ), 它的接触角随时间发生先快后慢的下降, 直至趋于该温度下的平衡值; 而在此温度以上, 接触角随时间线性下降. 交联型 PNIPAAm 接枝膜的情形与此类似.

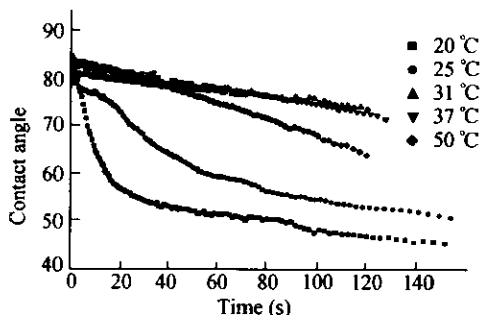


Fig. 4 The change of surface contact angles of uncrosslinked photografted PP films with time  $GY = 0.34 \text{ mg/cm}^2$

从图 4 可以看出, 对于非交联型接枝膜, 在  $31^{\circ}\text{C}$  (对交联型接枝膜, 此温度约为  $35^{\circ}\text{C}$ ) 以前, 其表面的接枝层是亲水性的. 但是, 由于接触角测定时接枝层和水滴之间有一个相对缓慢的相互作用过程, 在此过程中, 由于水对接枝层的浸润作用, 接触角不断变小, 直到最后达到平衡. 而在温度高于此值以后, 接枝层变为疏水, 与水滴不发生相互作用, 理论上接触角应不会随时间发生变化, 因而图中此时所表现出接触角随时间直线下降是由测定过程中水份的蒸发造成的. 图 5 是在不同温度下未接枝聚乙烯 (PE) 膜的接触角随时间的变化规律. 显然, 各温度下 PE 的接触角也是随时间线性下降的, 而下降速率随温度升高而加快. 众所周知, PE 是典型的疏水性聚合物材料, 它的接触角是不会随时间变化的, 因此这组实验结果充分证明在接触角测定过程中因水份蒸发会造成测定结果随时间延长而线性下降.

因此, 在进行接触角的动态跟踪研究时, 要得到有关接触角的正确数据, 就必须对水份蒸发的影响造成的误差进行修正. 我们提出的考虑水份蒸发的模型和数据处理方法如下: 水份蒸发与水滴的表面积大小有关, 对于一定体积的水滴而言, 表面积越大, 蒸发越快, 对接触角测定结果造成的影响也就越大. 在接枝膜接触角测定过程中, 探测水滴的体积为定值, 因而水滴的表面积仅由其形状决定. 当温度低于 LCST 时, 由于水滴与接枝层

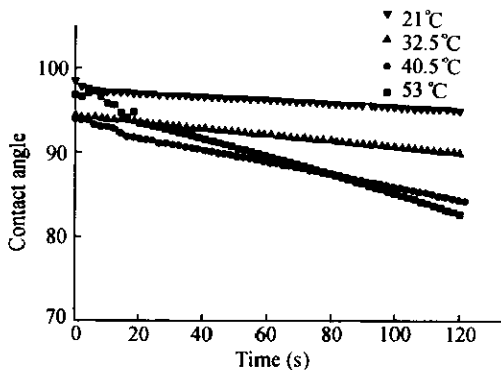


Fig. 5 The contact angles of PE film at different time

的相互作用, 它在膜表面逐渐铺展, 于是水滴和膜之间接触界面的直径 (Base diameter,  $BD$ ) 逐渐增大, 由此引起水滴表面积变化. 而在温度高于 LCST 的情况下, 水滴不在膜表面铺展, 在测定过程中  $BD$  变化很小, 但是在较高的温度下水份蒸发更快, 因此也引起水滴表面积缩小, 从而导致接触角发生变化. 总之, 在接触角测定过程中, 随着接触角的变化, 水份蒸发的量是不一样的, 从而对测定结果造成的偏差也不同. 换言之, 某一时刻的接触角大小也决定了其后测量结果的误差大小. 因此, 针对水份蒸发对接触角测定造成的影响, 不仅要对测量结果进行与温度有关的修正, 还要进行与接触角相关的修正. 此外, 随着时间延长, 水滴的体积因水份蒸发而下降, 也对接角测定结果产生相应误差, 还需要进行关于时间的修正. 具体公式推导和结果见附录.

图 6 是对图 4 所示非交联型接枝膜的接触角测定结果进行修正后得到的不同温度下接触角随时间的变化关系. 从中可以看出, 在温度低于  $31^{\circ}\text{C}$  时, 该接枝膜的接触角先迅速下降, 然后分别在约 60 s ( $20^{\circ}\text{C}$ ) 和 100 s ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 时达到恒定值. 这种变化趋势和相同温度下  $BD$  的变化趋势是一致的. 在  $BD$  达到恒定值的同时,  $CA$  也不再发生变化. 此后表现上所测定  $CA$  结果的下降纯粹由水份蒸发引起. 在温度达到或高于  $31^{\circ}\text{C}$  时, 正如前面所述, 接枝膜变为疏水, 因而  $BD$  和  $CA$  都不随时间而发生任何改变. 这充分说明上述对接角修正合理的并且合适的.

图 7 示意了具有不同接枝率的非交联型接枝膜的接触角 (修正后) 与温度的关系. 可以看出, 在  $31^{\circ}\text{C}$  之前, 随着接枝率提高, 接枝膜的接触角变小, 表明膜的亲水性变好. 并且, 随着温度的升高,

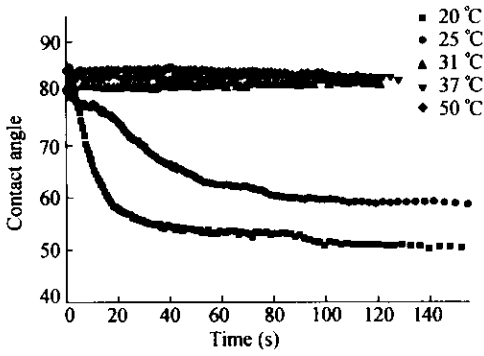


Fig. 6 The change of surface contact angles (after considering water evaporation on surface) of uncrosslinked photografted PP films with time  $GY = 0.34 \text{ mg/cm}^2$

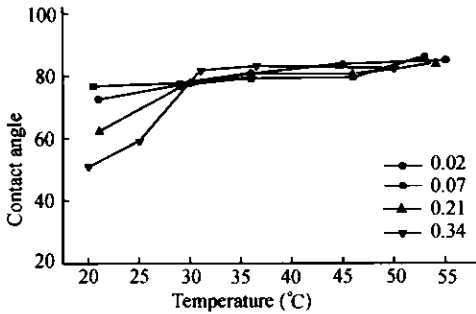


Fig. 7 The influence of temperature on surface contact angles (after considering water evaporation on surface) of uncrosslinked photografted PP films with different grafting yields

它们的接触角逐渐增大.当温度提高到 31℃ 以后,具有不同接枝率的膜的接触角基本都趋于定值,而且受接枝率的影响不大.

交联型接枝膜的接触角与温度的关系与非交联型接枝膜的情形类似,但是前者的临界转变温度更高,约为 35℃.根据 LCST 的定义,这个临界转变温度就是接枝膜上 PNIPAAm 接枝层聚合物的 LCST.与 NIPAAm 相比,MBAAm 的亲水性更好,因而使交联型接枝膜的 LCST(准确的说,是其上接枝层聚合物的 LCST,以下对此不做区分)在一定程度上增大了<sup>[8,9]</sup>.

LCST 是温度敏感性聚合物材料非常重要的特征参数.对于接枝膜而言,由于接枝过程中引入到膜上的接枝层的量很少,通过常用的如吸水率测定法、浊点法和 DSC 法等测定其 LCST 非常困难.而从上面的讨论可以看出,通过测定不同温度下接枝膜的接触角随时间的变化,就可以方便的得到它的 LCST 数值.因此,这种方法(称之为变

温实时接触角测定方法)是得到温度敏感性接枝膜的 LCST 的有效手段.

此外,在接枝率接近时,同温度下交联型接枝膜比非交联型接枝膜的接触角要小很多,这说明交联组分的引入确实起到了关键性作用.而在接枝膜吸水特性研究中已经发现非交联型接枝膜和交联型接枝膜的吸水能力没有明显差别,这似乎与由接触角数据得到的结果互相矛盾.我们认为,接触角测定是远比称重法灵敏的一种测量方法,表面状况的微小变化都可以很容易的反映到接触角测量结果上.本文所用接枝膜由于接枝量比较少,膜的吸水量也相应较低,因而交联成分的引入还不足以引起在非交联型接枝膜和交联型接枝膜之间吸水率的显著变化,但是,它对接枝膜亲水性的贡献却已经充分表现在接触角的大幅度下降上了.所以,这两部分实验结果并不矛盾,相反,却进一步证明接触角测定确是研究此类型接枝膜表面性能的有效方法.

图 8 表示 PNIPAAm 接枝膜的  $BD$  和修正后接触角随时间的变化,从中可以看出随着温度的提高, $BD$  和  $CA$  的变化速率由快而慢的转变点所对应的时间(称之为“变缓点”,Flatting point,对应于变化速率等于初始变化速率的 5% 时的时间)延长了.随着温度由 18℃ 提高到 23℃ 和 32℃,  $BD$  和  $CA$  的变缓点都相应地由 50 s 增大为 60 s 和 80 s.这同样是由于温度上升引起温度敏感性接枝层的亲水性变差所导致的直接结果.

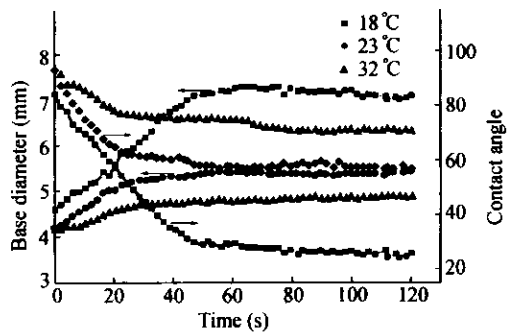


Fig. 8 The change of base diameters and contact angles of crosslinked photografted PP films with time  $GY = 0.28 \text{ mg/cm}^2$ ,  $N, N'$ -methylene-bisacrylamide 5.0 wt%

但接枝膜的  $BD$  和  $CA$  变缓点并不总是同步的,还与接枝率的高低有很大关系.对于接枝率较高的接枝膜而言,其  $BD$  变缓点先于  $CA$  变缓点.并且,接枝率越高,二者之间差别越大.具有不同接枝率的交联型接枝膜在 18 ~ 20℃ 时的  $BD$  和

CA 变缓点见表 1.

Table 1 The flattening points of base diameter and contact angle of crosslinked photografted PP films with different grafting yields

| Grafting yield<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | Flattening point of base<br>diameter (s) | Flattening point of contact<br>angle (s) |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| 0.12                                    | 40                                       | 40                                       |
| 0.22                                    | 40                                       | 40                                       |
| 0.28                                    | 50                                       | 50                                       |
| 0.55                                    | 60                                       | 60                                       |
| 0.62                                    | 80                                       | 80                                       |
| 0.71                                    | 90                                       | 120                                      |
| 0.87                                    | 100                                      | > 120                                    |

根据以上事实,我们认为,在接触角测定过程中,接枝膜与水滴的相互作用过程可以分为两个阶段.在第一阶段,水滴在膜上迅速铺展,在实验曲线上表现为 *BD* 的迅速增大,由此造成所测定 *CA* 值的迅速下降.在这一过程中,仅接枝层外表面以下特定厚度范围内的接枝聚合物和水滴发生相互作用.这一阶段持续到 *BD* 基本达到恒定值为止.在接下来的第二阶段,水滴与表层接枝层已经充分接触,开始向接枝层厚度方向深处渗透,此时 *BD* 不再发生变化,水滴表现出整体向膜内部迁移的趋势,在接触角测量仪上则反映出此时水滴的体积几乎恒速减小.更进一步地可以认为,对于交联型接枝膜,存在一个接枝率临界值,在此值以下,由于接枝层很薄,接触角测定只出现第一阶段;而当接枝率超过此临界值后,接触角随时间的变化则经历上述两个阶段.对应于这一临界值,存在一个接枝层的临界厚度,唯有接枝层厚度超过此值后,才会出现水滴与深层接枝聚合物互相作用的过程.从表 1 可以看出,在接枝率达到 0.6 mg/cm<sup>2</sup> 之前,*BD* 和 *CA* 变缓点是基本一致的,而接枝率进一步提高后,*CA* 变化开始滞后于 *BD* 的变化,表明第二阶段已经出现.因此,对于该类型接枝膜而言,接枝率的临界值约为 0.6 mg/cm<sup>2</sup> 左右.

综上所述,通过吸水率测定研究了接枝膜的温度敏感特性,对比非交联型接枝膜和交联型接枝膜的吸水率,没有发现显著差别.但是,交联组分的引入在一定程度上延缓了接枝膜的失水趋势.通过变温条件下的接触角测定进一步研究了接枝膜的温度敏感性,建立了接触角修正算法和修正经验关系式,并建立了一种适合于温度敏感性接枝膜 LCST 测定的变温实时接触角测定方法.在此基础上,对非交联型接枝膜和交联型接枝

膜的表面特性进行对比研究,表明交联成分的引入有利于接枝膜亲水性的提高.提出了接枝膜与水滴相互作用过程分为两个阶段的模型,进而导出临界接枝率和临界接枝层厚度的概念,并得到交联型 PP 接枝膜表面性能发生明显变化的临界接枝率为 0.6 mg/cm<sup>2</sup> 左右.

3 附录

在某时刻 *t*,对接触角进行如下修正:

CA = CA<sub>m</sub> + ΔCA (1)

其中 *CA* 为修正后的接触角值, *CA<sub>m</sub>* 为接触角测量值,Δ*CA* 则为接触角修正项.

ΔCA = *f*(*CA*, *T*, *t*) (2)

即 Δ*CA* 与测定时的温度 *T*,液滴接触时间 *t* 以及此前的接触角数值 *CA* 有关.

这样,在某温度时,假设刚开始(*t*<sub>0</sub>)时测得的接触角为 *CA<sub>m0</sub>*,此时无需进行修正,即

CA<sub>0</sub> = CA<sub>m0</sub> (3)

根据 PE 膜接触角测定结果,因水分蒸发会造成实测值随时间线性下降,则在下一时刻 *t*<sub>1</sub> 时,修正为:

CA<sub>1</sub> = CA<sub>m1</sub> + ΔCA<sub>1</sub>  
= CA<sub>m1</sub> + *m*<sub>0</sub>Δ*t*<sub>1</sub>  
= CA<sub>m0</sub> + *m*<sub>0</sub>(*t*<sub>1</sub> - *t*<sub>0</sub>) (4)

其中 *m*<sub>0</sub> 是对应于 *t*<sub>0</sub> 时刻接触角的关于接触角的修正系数.

同样的,在 *t*<sub>1</sub> 之后的 *t*<sub>2</sub> 时刻,有:

CA<sub>2</sub> = CA<sub>m2</sub> + ΔCA<sub>1</sub> + ΔCA<sub>2</sub>  
= CA<sub>m2</sub> + *m*<sub>0</sub>Δ*t*<sub>1</sub> + *m*<sub>1</sub>Δ*t*<sub>2</sub>  
= CA<sub>m2</sub> + *m*<sub>0</sub>(*t*<sub>1</sub> - *t*<sub>0</sub>) + *m*<sub>1</sub>(*t*<sub>2</sub> - *t*<sub>1</sub>)  
= CA<sub>m2</sub> + ∑<sub>i=1</sub><sup>2</sup> *m*<sub>*i*-1</sub>(*t*<sub>*i*</sub> - *t*<sub>*i*-1</sub>) (5)

如此,在 *t<sub>n</sub>* 时刻,则:

CA<sub>*n*</sub> = CA<sub>*m<sub>n</sub>*</sub> + ∑<sub>i=1</sub><sup>*n*</sup> *m*<sub>*i*-1</sub>(*t*<sub>*i*</sub> - *t*<sub>*i*-1</sub>) (6)

由此建立关于接触角修正的递推算法.只需要知道不同温度下不同接触角时的接触角修正因子 *m*,就可以对任意温度下任何时刻测定的接触角结果进行修正.这种修正建立在递推的基础之上,理论上,测定时采样的时间间隔越小,修正精度也越高.

这里仅通过实验探索求算  $m$  的经验公式. 我们发现, 对于接枝丙烯酸的 PE 膜, 在不同温度下, 接枝层与水的相互作用都非常快, 几乎在水滴到膜上的同时就完成了水滴在膜上的铺展, 反映在接触角仪上, 即  $CA$  直线下降, 而  $BD$  保持不变, 因此水滴与膜的接触面积恒定, 接触角的变化仅由水分蒸发导致的表面积变化引起. 这样, 对于这类接枝膜而言, 在测定过程中不会出现因水滴

铺展造成接触角下降的情形, 因而随时间延长接触角只会因受水份蒸发的影响而直线下降, 并且下降的速率恰恰由开始时的接触角决定. 测定不同温度下具有不同起始接触角的 PE 接枝膜的接触角随时间变化的规律, 即可以得到  $m$  与测定温度以及起始接触角的关系. 实验结果为:

$$m = (-0.000025 T + 0.0002) CA + 0.0054 T - 0.0661 \quad (7)$$

## REFERENCES

- 1 Kojima M, Kondo T, Kubota H, Katakai R. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63: 147 ~ 152
- 2 Kubota H, Nagaoka N, Katakai R, Yoshida M, Omichi H, Hata Y. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 925 ~ 929
- 3 Kubota H, Yamanoto M. *Reactive & Functional Polymers*, 1996, 29: 77 ~ 83
- 4 Kondo T, Koyama M, Kubota H. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67: 2057 ~ 2064
- 5 Geuskens G, Etoc A, Michele D M. *Eur Polym J*, 2000, 36: 265 ~ 271
- 6 Ulbricht M. *Reactive & Functional Polymers*, 1996, 31: 165 ~ 177
- 7 Li Bin (李斌), Chen Wenguang (陈文广), Wang Xiaogong (王晓工), Zhou Qixiang (周其祥). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2002, (6): 780 ~ 785
- 8 Percot A, Zhu X X, Laffleur M. *J Polymer Sci, Part B: Polym Physics*, 2000, 38: 907 ~ 915
- 9 Liu Y, Velada J L, Huglin M B. *Polymer*, 1999, 40: 4299 ~ 4306

## PNIPAAm-GRAFTED LAYERS ON POLYPROPYLENE FILMS

### II. SURFACE PROPERTIES AND TEMPERATURE SENSITIVITY STUDY

LI Bin, CHEN Wenguang, WANG Xiaogong, ZHOU Qixiang

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** The temperature sensitivity of poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm)-grafted films was investigated through water absorbency and water contact angle measurements. Though it contributed little to the water absorbency of grafted films, the introduction of MBAAm retarded water evaporation from the grafted layers and also enhanced their hydrophilicity. It was found that below a certain critical temperature, the surface contact angle of the grafted films decreased during the measurement, which was related with the interaction process between the probing water drops and the film surfaces. A Temperature-dependent Real Time Contact Angle Measurement method (TRTCA), which is especially suitable for the LCST determination of temperature-sensitive grafted films, was developed based on a newly proposed contact angle modification algorithm to eliminate the influence of water evaporation. Finally, a two-stage model was proposed to describe the interaction process between the grafted films and water. Corresponding to this model, the critical grafting yield for grafted films crosslinked with MBAAm showing significant change of surface behavior was found to be around  $0.6 \text{ mg/cm}^2$ .

**Key words** PNIPAAm, Grafted film, Temperature sensitivity, Water absorbency, Temperature-dependent real time contact angle measurement, LCST