

两亲接枝共聚物 PS-*g*-NPEO 的合成及表面性能研究 ——铸膜溶剂及浓度的影响*

赵 艳 杨志毅 杨万泰**

(教育部可控化学反应科学与技术基础重点实验室 北京化工大学聚合物科学系 有机材料表面工程研究室 北京 100029)

摘 要 采用大分子单体法合成了一系列聚苯乙烯接枝壬基酚聚氧乙烯(PS-*g*-NPEO)两亲共聚物,采用溶液铸膜法将其在 PET 表面制膜,并利用扫描电子显微镜(SEM),X 射线光电子能谱(XPS),衰减全反射红外光谱(ATR)和水接触角(CA)等手段研究了共聚物组成、铸膜溶剂及浓度对共聚物膜表面形貌、组成及水浸润性能的影响.结果表明,两亲接枝共聚物在不同条件下可形成规则的表面微孔,共聚物中 NPEO 含量越高,共聚物膜表面微孔孔径越大,对应的水接触角越小,以 THF 为铸膜溶剂时,制膜浓度越大,共聚物膜表面微孔孔径越大,对应的水接触角越小;而以甲苯为溶剂时,制膜浓度对共聚物膜表面形貌影响不大,但水接触角要较 THF 体系显著降低,水接触角与浓度关系与 THF 体系相反,制膜浓度越大,对应的水接触角越大.制膜浓度相同时,THF 作溶剂,共聚物膜微孔较大,表面亲水组分含量较低;以甲苯为溶剂,微孔较密,表面亲水组分较高.

关键词 PS-*g*-NPEO, 接枝共聚物, 表面形貌, 表面组成, 水接触角

两亲共聚物是指同时具有对两种相结构都有亲和性的聚合物,一般指分子结构中同时含有亲油和亲水基团的共聚物.由于两亲共聚物结构上的两亲特性,使得其在生物医药、乳液聚合、分散聚合等^[1-3]领域都有着广泛的应用前景.目前,两亲共聚物的研究主要是两亲嵌段共聚物的研究,两亲接枝共聚物的研究集中在聚氧乙烯两亲接枝共聚物合成及其溶液性质的研究^[4-6],而对接枝共聚物膜表面形貌、组成与其性能关系的研究较少^[7,8].本文采用大分子单体法合成了一系列苯乙烯接枝壬基酚聚氧乙烯共聚物,研究了共聚物的组成,溶剂和溶液浓度对共聚物膜表面形貌、组成及性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO-OH 40),法国罗地亚公司提供,共沸除水后使用;甲基丙烯酸酐氯(MAC),实验室自制;苯乙烯,分析纯,天津化学试剂六厂,减压蒸馏后使用;过氧化二苯甲酰(BPO)乙醇重结晶使用;三乙胺,分析纯;四氢呋喃(THF),甲苯均为分析纯,直接使用.

1.2 壬基酚聚氧乙烯大分子单体(NPEO-MA)的合成^[4]

甲基丙烯酰氯、壬基酚聚氧乙烯醚和三乙胺,一定配比条件下,以甲苯为溶剂,50℃反应 8 h,滤去不溶物,滤液用大量庚烷沉淀,抽滤,产品真空干燥,0℃保存.

1.3 PS-*g*-NPEO 的制备

在 100 mL 四口反应瓶中加入甲苯, NPEO-MA 大分子单体,苯乙烯和引发剂 BPO,氮气保护,于 80℃下反应 12 h,旋转蒸发除去溶剂,真空干燥,粗产品用乙醇:水(1:4 体积比)在索氏抽提器中抽提 3 次,每次 12 h,除去未反应的 NPEO-MA 大单体,纯化后的产物真空干燥,称重.

1.4 制膜

将合成的两亲接枝共聚物溶于 THF 或甲苯溶剂中,使用微量注射器将一定量的共聚物溶液滴在基材膜聚对苯二甲酸乙二酯(PET)上,25℃条件下,使溶剂自然挥发,将制得的接枝共聚物膜室温干燥 48 h.

1.5 表征部分

1.5.1 NPEO-MA 大分子单体结构表征 利用红外光谱(Thermo Nicolet 670 FT-IR)表征大分子单体与原料之间官能团的变化.UV 光谱(GBC centra 20)验证大分子单体官能团的存在.

* 2003-09-03 收稿,2003-10-28 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50273004);** 通讯联系人

1.5.2 PS-*g*-NPEO 系列两亲接枝共聚物结构表征 Waters 208 GPC 仪测其分子量(测试条件, 温度 30℃, 溶剂 THF, 标样为 waters 公司制的单分散的聚苯乙烯). 核磁共振氢谱¹H-NMR (BRUKER AC-80, 溶剂 CDCl₃, 内标 TMS) 分析合成的 PS-*g*-NPEO 两亲接枝共聚物组成.

1.5.3 表面形貌观察 利用 SEM (英国 Cambridge S-250MK3 型) 观察制得的共聚物膜的表面形貌.

1.5.4 表面组成 利用光电子能谱 XPS (ESCA Lab220i-XL 型, 英国 VG 公司) 测定共聚物膜表面组成. 实验条件为 AlKα × 15 kV × 20 Ma, 本底真空, 3 × 10⁻⁷ Pa; 利用衰减全反射红外光谱 ATR (Thermo Nicolet 670 FT-IR) 表征共聚物膜表面官能

团强度的变化.

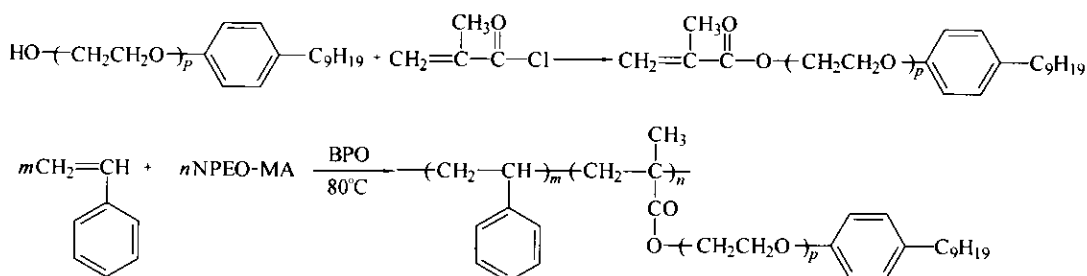
1.5.5 水接触角 (CA) 的测定 采用停滴法, 使用 JJC-1 型润湿角测量仪 (长春第五光学仪器厂生产) 测定共聚物膜的水接触角.

2 结果与讨论

2.1 PS-*g*-NPEO 两亲接枝共聚物的合成与表征

采用大分子单体法合成聚苯乙烯接枝壬基酚聚氧乙烯共聚物的原理如下式所示, 壬基酚聚氧乙烯醚的端羟基与甲基丙烯酰氯反应, 在壬基酚聚氧乙烯醚上引入双键形成大分子单体, 用 BPO 引发苯乙烯与合成的大分子单体进行溶液共聚, 以合成预期结构的两亲接枝共聚物.

图 1(a) 为 NPEO-MA 大单体与 NPEO-OH 原



料分子的红外谱图. 由图中可以看出, 合成大单体的红外谱图与原料的红外谱图相比较, 在 1718 cm⁻¹ 处出现了明显的羰基 —C=O 吸收峰, 说明在原料 NPEO-OH 中引入了酰基基团. 由 3500 cm⁻¹ 处羟基峰的变化, 可认为原料分子中的羟基已大部分与甲基丙烯酰氯发生反应, 转变成酯基.

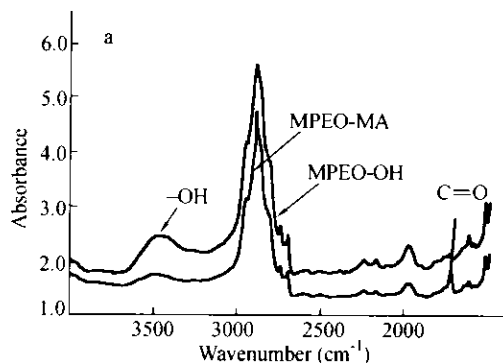


图 1(b) 为 NPEO-MA 大单体的紫外吸收光谱. 从图中可以看到大分子单体在 200 ~ 238 nm 和 275 nm 处有强吸收峰, 200 ~ 238 nm 处的吸收峰来自于 CH₂=C—CO 共轭基团的紫外吸收; 275 nm 处的吸收峰来自于苯环的吸收. 这些结果验证合成了预期结构的大分子单体.

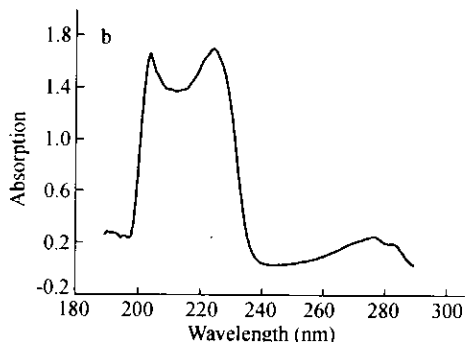


Fig. 1 IR spectra of NPEO-MA and NPEO-OH(a) and UV spectrum of NPEO-MA(b)

图 2(a) 为纯化后聚苯乙烯接枝壬基酚聚氧乙烯共聚物的 GPC 图, 图中只出现了一个对称的单峰, 说明接枝共聚物中不含有残余的大分子单体 NPEO-MA. 图 2(b) 为¹H-NMR 谱图, 图中 δ = 6.6 ~ 7.2 处出现苯环的质子峰, δ = 3.6 处出现

—CH₂CH₂O 的质子峰, 通过¹H-NMR 中苯环和 —CH₂CH₂O 质子峰面积的比值, 可以计算得到共聚物的组成, 计算公式如下:

$$\frac{m}{n} = \frac{S_0/5}{S_{\text{PEO}}/(4 \times NP)} = \frac{160 \times S_0}{5 \times S_{\text{PEO}}}$$

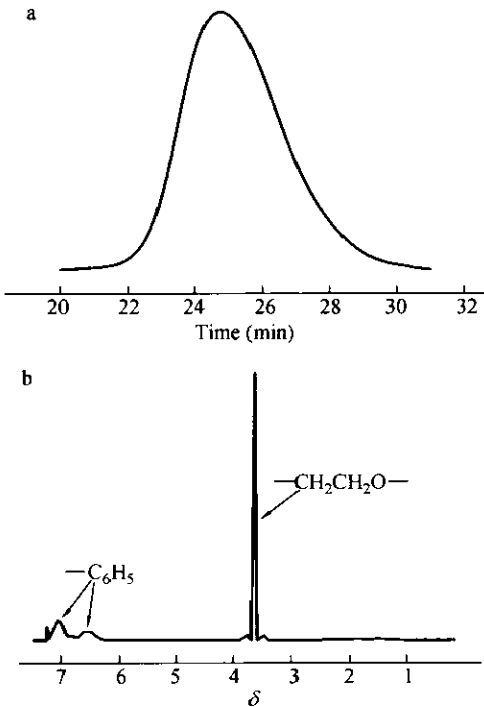


Fig. 2 GPC curve and the spectrum of ¹H-NMR of PS-*g*-NPEO amphiphilic graft copolymer

其中 S_0 为苯环质子峰面积总和, S_{PEO} 为 PEO 质子峰面积, N_p 为 PEO 中 EO 单元数.

采用溶液聚合法,改变投料比,合成了 4 种不同大单体含量的聚苯乙烯接枝壬基酚聚氧乙烯共聚物,结果如表 1 所示.

由表 1 结果看出共聚物分子中大分子单体所占平均百分数随着投料比的增加而逐渐增加,但是其含量低于投料比,这可能是由于大分子单体体积较大、不易扩散、反应活性较低造成的.同样由于大分子单体较低的反应活性,使得接枝共聚物的重均分子量随投料比增加而下降.

2.2 NPEO 含量对共聚物膜表面形貌及水接触角的影响

将合成的 4 种不同 PEO 含量共聚物的 THF 溶液在 PET 基材膜表面成膜,测定了他们的表面水接触角,并观察了其中 3 个样品膜的表面形貌,结果见图 3 和图 4.

从图 3 可以看出,随着 NPEO 含量的增高,以 THF 为溶剂制样的 PS-*g*-NPEO 共聚物膜表面水接触角逐渐变小,特别是当 NPEO 含量从

Table 1 The characterization of PS-*g*-NPEO40 amphiphilic graft copolymer*

Samples	Ratio of feed (NPEO-MA) (wt %)	M_n (PEO)	M_n (PS- <i>g</i> -NPEO)	M_w (PS- <i>g</i> -NPEO)	Graft number	wt % (NPEO)
40-5	5	2048	21520	68558	1.268	3.79
40-20	20	2048	20042	41020	2.468	12.32
40-40	40	2048	19141	35024	3.162	18.49
40-60	60	2048	16990	32610	5.072	31.85

* Conditions: Initiator BPO; Solvent toluene; 80℃; 12 h

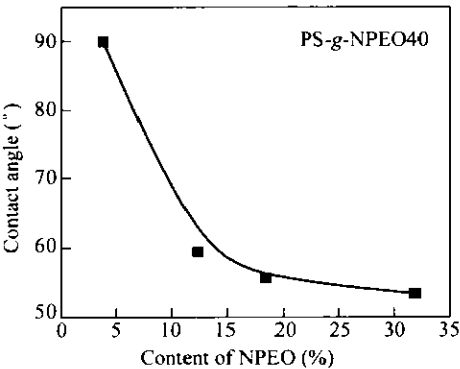


Fig. 3 The relationship between NPEO content in copolymer and contact angle
Concentration of PS-*g*-NPEO: 0.02 g/mL

3.79% 增加到 12.32% 时, CA 值有较大的下降.材料的表面性能,特别是表面浸润性主要取决于两个因素,一是表面化学组成,一是表面形貌.很显

然,随共聚物中 NPEO 含量的提高,其外层表面的亲水组分含量也会提高,导致表面亲水性增加.图 4 为对应 3 种不同组成共聚物膜表面的扫描电镜图,照片显示,随着 NPEO 含量的增多,膜表面出现的微孔数量越来越多,且直径越来越大,原因可能是由于共聚物分子中 NPEO 含量增加,共聚物分子在 THF 溶剂中微相分离更明显,PEO 相聚集程度较大,溶剂挥发后,PEO 下陷形成的微孔更大,这种含孔表面对水接触角的减小也是有利的.

2.3 溶剂、溶液浓度对共聚物膜表面形貌、组成及性能的影响

将样品 PS-*g*-NPEO 40-60 分别溶解在 THF 和甲苯中,改变浓度在 PET 基材表面铸膜,可得到差别很大的水接触角-浓度变化曲线,见图 5.由图 5 曲线可见,以 THF 为铸膜溶剂,共聚物的表面水

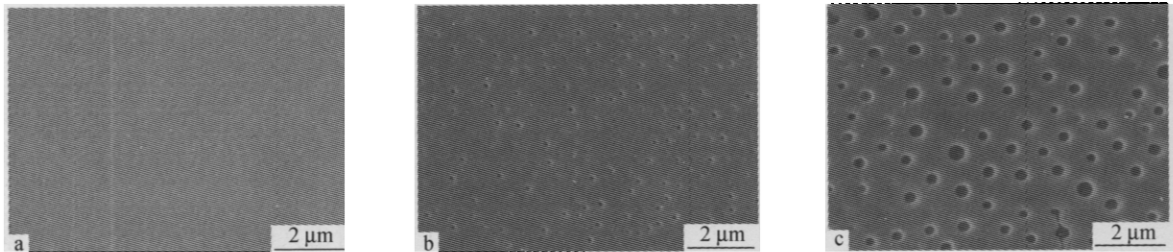


Fig. 4 SEM images of the surface morphology of PS-*g*-NPEO copolymer with three different composition
Concentration of PS-*g*-NPEO: 0.02 g/mL, sample on PET film

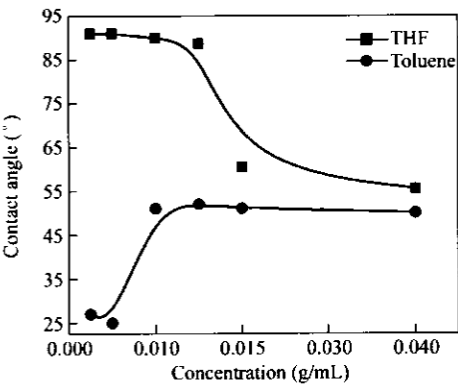


Fig. 5 The relationship between concentration and contact angle in different solvents

接触角在低浓度下几乎无变化,而后共聚物浓度在 0.015 ~ 0.02 g/mL 之间有个突降,随之趋缓,呈反 S 型趋势;而用甲苯作溶剂得到的结果正好相反,低浓度时水接触角非常小,而后水接触角随浓度增大而增大,CA 的突升发生在 0.005 ~

0.01g/mL 之间,之后保持不变,但仍然低于 THF 体系.重复实验证明这些超出预料的结果或规律确实存在.为加深对这些不寻常规律的理解和认识,我们仔细观察膜的表面形貌,并测定了他们的表面化学组成.

图 6 所示为以 THF 为溶剂 4 个 PS-*g*-NPEO 40-60 浓度下,在 PET 表面成膜的 SEM 电镜照片.由图中观察,可见随着共聚物浓度的变化,两亲接枝共聚物有着不同的表面聚集态,浓度较小时,共聚物膜表面有少量微孔,且分布不很均匀;浓度逐渐增大,微孔的数量逐渐增多,且直径逐渐增大.原因可能是由于浓度较小时,接枝共聚物膜很薄,因此与基材作用较强,故多铺展在基材表面,微孔较少;随着溶液浓度的不断增加,共聚物分子链的自身调节能力加强,易聚集分相,经溶剂挥发形成的表面微孔直径增大.照片上微孔周围白色环应该是 PEO 富集相,可见随微孔直径的增大,白色区域,即 PEO 在表面的相对含量在降低.

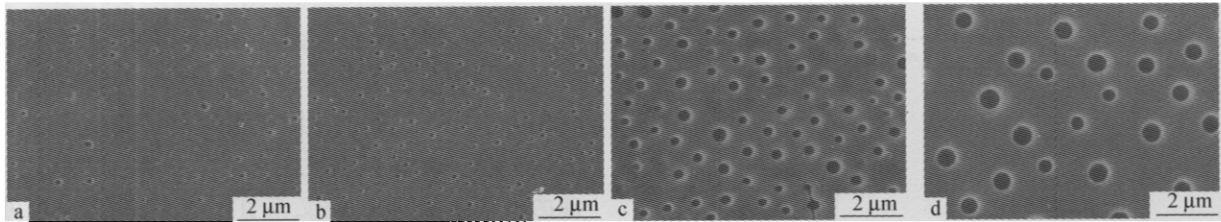


Fig. 6 SEM images of surface morphology of PS-*g*-NPEO 40-60 film prepared in THF on PET
a)0.005 g/mL; b)0.01 g/mL; c)0.02 g/mL; d)0.04 g/mL

表 2 为用 XPS 测定的上述 4 样品的表面化学组成.由表中数据可知,共聚物表面组成中与氧结合的碳的含量随着浓度的增大而降低,即膜表面的 PEO 含量随着溶液浓度的增大而降低,该结果与上述 SEM 照片观测得到的结果是一致的.
综合这些实验结果来分析,可见以 THF 为铸膜溶剂形成的共聚物膜表面形貌对其表面性能起着决定性作用.

Table 2 The surface chemical composition of PS-*g*-NPEO 40-60 copolymer with different preparation concentration

Samples	Concentration (g/mL)	C _{1s} (C—O) (%)	C _{1s} (C—C) (%)
40-60-05	0.005	35.775	64.225
40-60-10	0.01	37.647	62.353
40-60-20	0.02	15.777	84.223
40-60-40	0.04	3.185	96.815

Solvent THF; Subtract PET

图 7 为以甲苯为溶剂,不同 PS-*g*-NPEO 40-60 浓度,在 PET 表面成膜的 SEM 电镜照片.从图中可以看出浓度不同,膜表面的形貌变化不是很明显,与 THF 体系有很大的区别.这可能是由于甲苯挥发速度较慢,溶剂挥发过程中共聚物分子链得以调整,相分离程度减弱,形成较小的微孔,表

面 PEO 组分较高,造成 CA 较低.浓度较小时,随着溶剂的挥发,浓度逐渐变大,聚合物分子链段的调整,使得它与高浓度的溶液结构相似,因此浓度对于膜表面形貌的影响不大,但随浓度的提高,共聚物膜变厚,PEO 聚集程度加强,PEO 组分的相对含量下降,CA 上升.

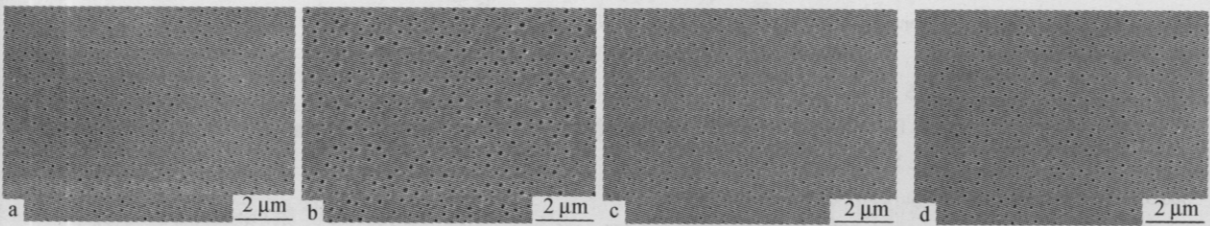


Fig. 7 SEM images of surface morphology of PS-*g*-NPEO 40-60 film prepared in toluene on PET
a)0.005 g/mL; b)0.01 g/mL; c)0.02 g/mL; d)0.04 g/mL

图 8 为浓度分别是 0.005 g/mL(对应的 CA 是 25°)和 0.02 g/mL(对应的 CA 是 50°),PS-*g*-NPEO 40-60 的甲苯溶液在 PET 膜表面成膜的 ATR 红外光谱.对比分析该红外谱图,可见浓度为 0.005 g/mL 时 1715 cm⁻¹ 处的 C=O 特征吸收峰较强,而浓度为 0.02 g/mL 时 1715 cm⁻¹ 处的 C=O 特征吸收相对较弱;与此相反,浓度为 0.02 g/mL 时,1500 ~ 1650 cm⁻¹ 处的苯环骨架吸收峰较强,而浓度为 0.005 g/mL 是苯环骨架振动吸收峰较弱.由于两亲共聚物中羰基含量可以用来衡量亲水 PEO 链段在表面共聚物分子中所占的比例,而苯环可反映表面聚苯乙烯的相对含量,因此从上图结果可以得知,浓度为 0.005 g/mL 所成膜表面的亲水基团较多,而浓度为 0.02 g/mL 所成膜表面的亲水基团相对较少,亲油的聚苯乙烯含量较高,造成如图 5 所示的规律.由此可见,当膜表面形貌相近时,其化学组成对表面润湿性起着决定性作用.

谱图可得知 PS-*g*-NPEO 40-60 共聚物的 C_{1s} 谱为明显的叠峰,经过分峰处理, C_{1s} 包括两种不同的碳结构,根据文献报道^[7] 键能为 284 eV 和 286 eV 的峰分别为 C—C 键合和碳氧键合的碳(碳氧键合的碳包括 C—O, C=O 两种不同碳),因此表面化学组成中与氧键合的碳的含量可以用来衡量共聚物膜表面亲水组分的含量.

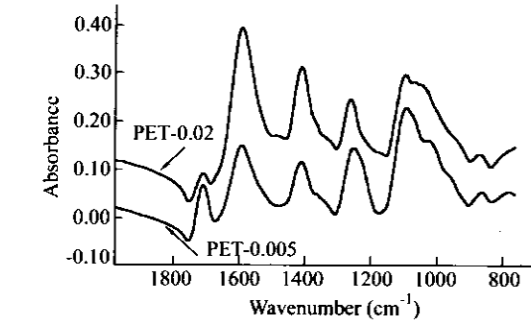


Fig. 8 ATR spectra of PS-*g*-NPEO 40-60 graft copolymer film prepared from different concentration on PET

图 9 为 PS-*g*-NPEO 40-60 以不同溶剂(四氢呋喃,甲苯),浓度为 0.02 g/mL 成膜的 XPS 光谱.由

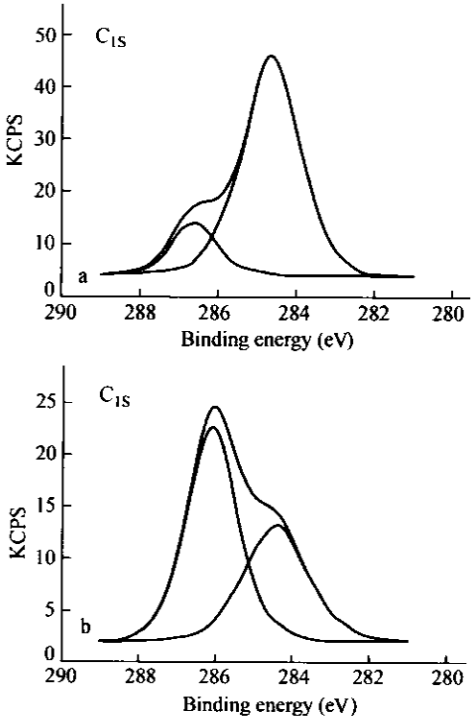


Fig. 9 XPS spectra of PS-*g*-NPEO 40-60 film in different solvents
a) PS-*g*-NPEO 40-60 in THF; b) PS-*g*-NPEO 40-60 in toluene

可见以 THF 为溶剂,共聚物表面组成中与氧键合的碳的含量较低,膜表面的 PEO 含量较低;

而以甲苯为溶剂成膜的表面组成中与氧键合的碳的含量较高,膜表面的 PEO 含量较高,故膜表面

亲水性较 THF 为溶剂成膜的亲水性要好,该结果与上述分析是一致的。

REFERENCES

- 1 Jin H L, Ji Y O, Dong M K. *J Mater Sci: Mater Medicine*, 1999, 10: 629 ~ 634
- 2 Xu Z S, Chen Y C, Zhang G J, Cheng S Y, Feng L X. *J Polym Sci, part A: Polym Chem*, 1999, 37: 2719 ~ 2725
- 3 Yuan Caideng(袁才登), Wang Yanjun(王艳君), Cao Tongyu(曹同玉). *Journal of Xi'An JiaoTong University(西安交通大学学报)*, 2000, 34 (1): 99 ~ 103
- 4 Qiu Y X, Yu X J, Feng L X, Yang S L. *Makromol Chem*, 1992, 193: 1377 ~ 1385
- 5 Xu Z S, Feng L X, Ji J, Cheng S Y. *Eur Polym J*, 1998, 34(10): 1499 ~ 1504
- 6 Xu Z S, Yi C F, Chang S Y, Feng L X. *Polym Bull*, 2000, 44: 215 ~ 222
- 7 Guo S R, Shen L J, Feng L X. *Polym*, 2001, 42: 1017 ~ 1022
- 8 Ji J, Feng L X, Qiu Y X, Barbosa M A. *J Collide Interf Sci*, 2000, 224: 255 ~ 260

THE SYNTHESIS AND SURFACE CHARACTERIZATION OF AMPHIPHILIC GRAFT COPOLYMER PS-*g*-NPEO

——THE INFLUENCE OF SOLVENT AND SOLUTION CONCENTRATION

ZHAO Yan, YANG Zhiyi, YANG Wantai

(*Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract Amphiphilic graft copolymer polystyrene-graft-nonylphenoxy-poly(ethylene oxide) (PS-*g*-NPEO 40) has been synthesized by the radical solution copolymerization of macromonomer NPEO-MA with styrene. By the method of coating-evaporating, amphiphilic graft copolymer films were prepared with THF or toluene as solvents on PET matrix. By means of SEM, XPS, ATR and contact angle measurements, effects on the surface morphology, the surface composition and the surface wetting were investigated. The results showed the formation of regular micropores in amphiphilic graft copolymer films under different conditions. With the increasing of NPEO content, the size of micropores increased and the wetting of polymeric film became better. With the increasing of the solution concentration, the diameter of micropores increased, which makes the wetting of polymeric film better. While in toluene, the influence of the solution concentration on surface morphology was weak, but the relationship of contact angle and concentration was opposite to that in THF, *i. e.*, with the increasing of concentration, the wetting of amphiphilic graft copolymer film became worse. In the same solution concentration, the diameter of micropores of polymeric film in THF was bigger than that in toluene and the hydrophilic composition in THF was less than that in toluene.

Key words PS-*g*-NPEO, Graft copolymer film, Surface morphology, Surface composition, Contact angle