

·研究简报·

两亲性嵌段聚醚酯在空气-水界面上的 Langmuir 单分子膜^{*}

杨红伟¹ 朱谱新¹ 姚永毅¹ 高绪珊² 李瑞霞¹ 吴大诚^{1**}

(¹四川大学纺织研究所 成都 610065) (²北京服装学院材料工程学院 北京 100029)

关键词 嵌段聚醚酯, Langmuir 单分子膜, 动态弹性, 空气-水界面

聚醚酯是一种新型弹性材料, 目前已成为工业化产品^[1]. 对这种嵌段聚醚酯的合成和弹性行为^[2]、熔体的流变性能^[3]、以及纤维在拉伸状态下的聚集态结构和分子运动^[4]已有一些报道.

另一方面, 两亲性嵌段高分子是理论研究中有用的模型化合物. 一般认为, 在溶液中聚合物大分子链呈无规线团结构, 但在界面上聚合物大分子链的状态有所不同^[5,6]. 在最简单情况下, 聚合物大分子链在界面上的吸附模型有尾形链、环形链、轨形链^[7,8]. 不同吸附条件导致不同吸附分子聚集态. 根据 de Gennes^[9,10]的模型, 界面上吸附的聚合物大分子链可能形成磨菇状, 刷状或薄饼状构象.

近年来, 有报道利用 Langmuir 膜天平研究两亲性聚合物单分子膜在空气-水界面上吸附的大分子链的构象. 目前研究了聚环氧乙烷(PEO)/聚甲基丙烯酸全氟己基乙酯(PFMA)嵌段共聚物在界面上的构象^[11], 聚 γ -苯甲基-左旋-谷氨酸酯(PBLG)/PEO 共聚物的表面物理化学性质^[12]、PEO/聚环氧丙烷(PPO)/PEO 和 PPO/PEO/PPO 共聚物的表面粘弹性^[13]、聚苯乙烯(PS)/PEO 共聚物大分子链在薄饼状、类似刷状和刷状构象时表面

膜的动态弹性^[14], PS-PEO 接枝聚合物中 PEO 链段在界面上的取向^[15], PEO₃-*b*-PS₃^[16]、PEO-*b*-PS₃和 PEO-*b*-PS₂^[17]星型聚合物在界面上的聚集和表面形态. 含 PEO 共聚物表面膜的界面性质已引起广泛兴趣, 但对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/PEO 嵌段聚醚酯表面膜的研究在文献中尚鲜见报道. 本文利用 Langmuir 膜天平研究了硬链段重量分数不同的 PET/PEO 嵌段聚醚酯在空气-水界面上单分子膜的特性.

1 试剂、仪器及方法

根据文献^[18]所述基本方法, 4 种两亲性嵌段聚醚酯样品由本实验室合成, 其分子结构示意图如图 1 所示, 式中疏水硬链段聚合度 $x \geq 2$. 聚合原料中聚乙二醇平均分子量为 1000, 共聚物的特性粘数、硬链段重量分数列在表 1 中. 特性粘数测定的溶剂为苯酚与四氯乙烷的混合溶剂(重量比 1:1), 测试温度 30℃. 三氯甲烷(分析纯, 成都长联化工试剂有限公司)、苯(分析纯, 重庆北碚精细化工厂)、无水乙醇(分析纯, 沈阳化学试剂厂)、二次去离子水. KSV 2000 LB 膜分析仪(芬兰 KSV 仪器公司).

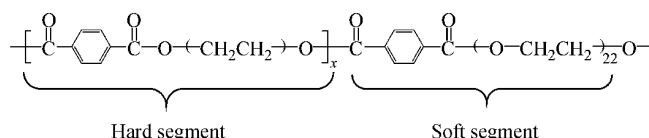


Fig. 1 Structural diagram of amphiphilic block copolymers

1.1 单分子膜 π -A 等温线 分别配制浓度约为 1.0 mg/mL 的两亲性嵌段聚醚酯的三氯甲烷/苯(体积比 1:1)稀溶液. 先用无水乙醇将 Langmuir 槽清洗干净, 再用二次去离子水冲洗, 然后注满二

次去离子水, 清洁水面, 采用 Wilhelmy 吊片法测量表面张力, 用微量注射器取微量溶液均匀地铺在水面上, 20 min 后待溶剂完全挥发, 在界面形成单分子膜. 在计算机对话框中输入实验温度 $(21 \pm$

0.5)℃、铺展液浓度和体积等实验参数,执行操作,障条以 5 mm/min 速度对称压缩表面膜,同时计算机自动记录不同时刻 t 时障条的位置和表面压(π),自动计算平均分子面积(A),并在线绘制 π - A 等温线.

Table 1 Characteristic data for amphiphilic block copolymers **1**, **2**, **3** and **4** with different weight fractions of hard segments and for their Langmuir monolayers

Sample no	$[\eta]^a$ (dL/g)	Weight fraction of hard segment	A_L (nm ²) ^b	π_c (mN/m)
1	1.71	0.35	0.49	35.9
2	1.84	0.40	0.36	38.1
3	1.67	0.45	0.26	39.7
4	1.58	0.50	0.21	39.5

^a Intrinsic viscosity; Phenol : tetrachloroethane = 1 : 1, $T = 30^\circ\text{C}$;
^b Molecular loimited area per hard segmene

1.2 膜障振动法测量单分子膜的动态弹性 (E_d)

将单分子膜压缩至设定表面压,计算机自动使膜天平转入“动态模式”,障条在平衡位置附近作低频率小振幅的正弦振动,本实验选择相对振幅 $\Delta A/A$ 为 1%,振动频率为 100 mHz. 计算机自动记录分子面积变化 ΔA 导致的表面压变化 $\Delta\pi$ 与时间 t 的关系,根据 $\Delta\pi$ - t 曲线按照 $E_d = A |\Delta\pi|/|\Delta A|$ 计算单分子膜的动态弹性^[19~21].

2 嵌段聚醚酯单分子膜

图 2 是几种硬链段重量分数不同的两亲性嵌段聚醚酯在空气-水界面上形成单分子膜的 π - A 等温线. 图中的平均面积没有考虑聚醚酯中的软链段,只计算了硬链段中一个链节的平均面积 (A),此链节的分子量为 192. 由于大分子主链上原子之间以共价键连接,聚醚酯链在界面的构象受到内旋转势、链节的疏水性和非键合基团之间的相互作用所决定. 图 2 中单分子膜的 π - A 等温线比较平滑,没有明显的相转变,这是一般两亲性高聚物单分子膜的典型特征.

由图 2 可看出,两亲性嵌段聚醚酯单分子膜的 π - A 等温线大致可分为液态扩张膜、液态凝聚膜和固态膜几个区域. 将单分子膜崩溃前 π - A 等温线上的直线部分外推至零表面压,得到硬链段中一个对苯二甲酸乙二醇酯链节的极限面积 (A_L),将 A_L 、崩溃压(π_c)等相关数据列于表 1 中. 随着聚醚酯中硬链段重量分数的增加,链节的极限面积减小,说明聚醚酯单分子膜的凝聚性增加. 在聚醚酯单分子膜 π - A 等温线上分别取不同表

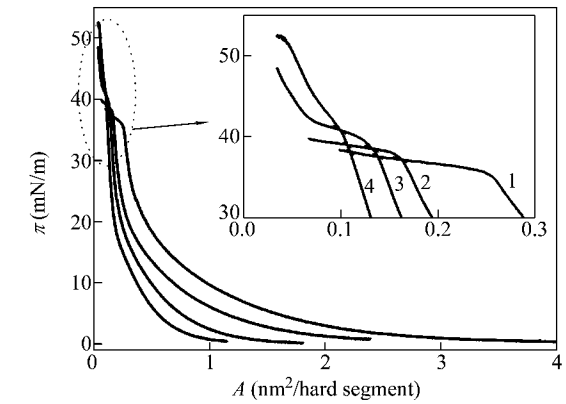


Fig. 2 π - A isotherms of Langmuir monolayers for amphiphilic block copolymers **1**, **2**, **3** and **4** with different weight fraction of hard segments (see Table 1)

面压下硬链段中一个链节对应的平均面积,得到不同表面压下聚醚酯的硬链段重量分数与链节平均面积的关系,如图 3 所示.

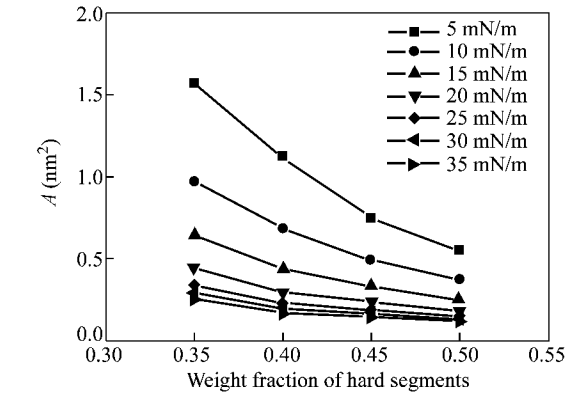


Fig. 3 Relationship between average area A per hard segment and weight fraction of hard segments at different surface pressure

在相同表面压下,随着聚醚酯硬链段重量分数的增加,链节的平均面积逐渐减小. 在较低表面压下,表面膜表现出液态膜的特征,链节的平均面积降低程度较大;但在较高表面压下,表面膜呈现固态膜的特征,链节的平均面积相差较小,表明硬链段的重量分数主要影响聚醚酯单分子膜的液态膜,硬链段所占重量分数越大,链节的平均面积差别越小,单分子膜的凝聚性越大. 从示意图 4 理解,当聚醚酯中硬链段重量分数增加时,亲水链比例减小,呈环状构象的亲水链之间的链缠结程度变小,单分子膜的凝聚性增强.

含 PEO 嵌段聚醚酯在空气-水界面上铺展形成单分子膜,在极低表面压下,亲水性聚氧乙烯链段不可能全部浸入水中,会有一部分聚氧乙烯链段吸附在水面上形成轨形链. 随着单分子膜的压

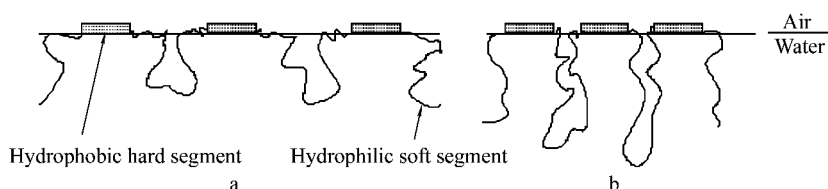


Fig. 4 Schematic diagram of monolayer for amphiphilic block copolymers

a) At low surface pressure ; b) At high surface pressure

缩,表面压增加,吸附在水面上的聚氧乙烯链段逐渐被挤入水中,即亲水链段的吸附量减少.表面压足够高时聚氧乙烯链段完全浸入水中,而疏水硬链段逐渐靠近,排列紧密.这种简化模型如图4所示.通过研究聚醚酯单分子膜的 π - A 等温线,以及动态弹性,可以分析不同硬链段重量分数对聚醚酯单分子膜的影响.考虑到聚醚酯是一种高弹性聚合物,研究其系列产物在空气-水界面二维空间的弹性行为,对于理解其三维弹性具有重要的参考价值.

3 表面单分子膜的动态弹性

图5是不同硬链段重量分数的嵌段聚醚酯表面膜的动态弹性与表面压的关系,反映了在低频率小振幅的周期性振动下表面膜的动态稳定性.

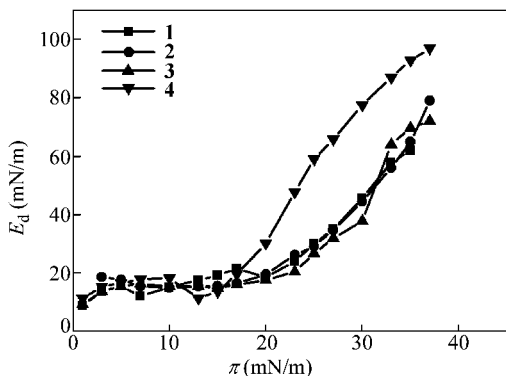


Fig. 5 Dynamic surface elasticity curves of monolayers for amphiphilic block copolymers 1, 2, 3 and 4 with different weight fraction of hard segments (see Table 1)

随着表面压升高,嵌段聚醚酯单分子膜的动态弹性逐渐增加.在低表面压下,动态弹性升高较慢,而在较高表面压下(约 20 mN/m),动态弹性升高较快,直到单分子膜崩溃前,动态弹性达到最大值.与图2相对照,表明对于本研究的嵌段聚醚酯单分子膜体系,在固态膜区间(图4的右边示意图)对极少的应力有敏感的弹性响应,并随硬链段之间距离的缩小而急剧增加动态弹性.在空气-水界面上硬链段重量分数分别为 0.35、0.40、0.45 聚醚酯单分子膜的动态弹性差别较小,但是在较高表面压下,硬链段重量分数为 0.50 的聚醚酯单分子膜的动态弹性明显大于其它聚醚酯的对应值,表明硬链段为 0.50 的聚醚酯单分子膜凝聚性强,硬链段排列紧密,硬链段间的相互作用力较强,受到扰动后,抗形变能力较强.聚醚酯单分子膜在界面上的动态弹性与界面上硬链段之间的相互作用以及在亚表面下软链段间相互缠绕的程度有关,这与聚醚酯本体的弹性行为及其机理不同.张勇等^[2]研究了 PEG/PBT 聚醚酯的弹性体,讨论了不同硬链段长度(硬链段重量分数分别为 0.30, 0.48 和 0.69)对聚醚酯弹性的影响,表明随着硬链段长度的增加,弹性模量变大,这与本研究表面弹性的结论大致相符.聚醚酯在界面和本体中的弹性差别及其机理是一个重要且复杂的问题,还需进一步的研究.

REFERENCES

- Holden G, Legge N R, Schroeder H E, Quirk R P. In: Fu Zhifeng (傅志峰) trans. Thermoplastic Elastomers (热塑性弹性体). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000. 188 ~ 223
- Zhang Yong (张勇), Zhang Aiyong (张爱英), Feng Zengguo (冯增国), Ye Ling (叶玲), Xu Ruixing (徐瑞兴). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (2): 167 ~ 172
- Lan Jianwu (兰建武), Wu Dacheng (吴大诚). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (1): 50 ~ 54
- Lin Weixing (林伟信), Zhang Lili (张莉莉), Zhang Huiping (张惠平), Chen Qun (陈群). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (3): 432 ~ 436
- de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. New York: Cornell University Press, 1997. 35 ~ 51
- Wu Dacheng (吴大诚). An Introduction to Polymer Conformation Statistical Theory (高分子构象统计理论导引). Chengdu (成都): Sichuan Education

Press(四川教育出版社),1985.54~75

- 7 Wu Dacheng(吴大诚),Du Peng(杜鹏),Kang Jian(康健). Science in China (Series B)(中国科学 B),1997,40(2):137~145
- 8 Liao Qi(廖琦),Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(4):420~425
- 9 de Gennes P G. Macromolecules,1980,13(5):1069~1075
- 10 de Gennes P G. Adv Colloid Interface Sci,1987,27:189~209
- 11 Hussain H,Kerth A,Blume A,Kressler J. Journal of Physical Chemistry B,2004,108(28):9962~9969
- 12 Park Y,Choi Y W,Park S,Cho C S,Fasolka M J,Sohn D. Journal of Colloid And Interface Science,2005,283(2):322~328
- 13 Kim C,Yu H. Langmuir,2003,19(10):4460~4464
- 14 Noskov B A,Akentieva A V,Miller R. Journal of Colloid and Interface Science,2002,247:117~124
- 15 Fauré M C,Bassereau P,Desbat B. European Physical Journal,2000,2(2):145~151
- 16 Raju F,Andrew M S,Stephen R C,Jennifer L L,Royale S U,Stephanie A,Daniel T,Yves G,Randolph S D. Macromolecules,2002,35(17):6483~6485
- 17 Peleshanko S,Jeong J,Gunawidjaja R,Tsukruk V V. Macromolecules,2004,37(17):6511~6522
- 18 Wu Meiyang(吴美瑛),Cheng Youqing(程友青),Qian Chunqin(钱春琴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1986,(6):440~447
- 19 He Pingsheng,Fang Kun,Zou Gang,Peltonen J P K,Rosenholm J B. Colloid and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2002,201:265~273
- 20 Fang Kun,Zou Gang,He Pingsheng. J Colloid Interface Sci.,2003,266:407~414
- 21 Zou Gang(邹纲),Fang Kun(方堃),He Pingsheng(何平笙),Zhang Yanze(张雁泽),Wu Decheng(吴德成). Acta Chimica Sinica(化学学报),2003,61(8):1246~1250

LANGMUIR MONOLAYERS OF AMPHIPHILIC PET/PEO BLOCK COPOLYMERS AT AIR-WATER INTERFACE

YANG Hongwei¹, ZHU Puxin¹, YAO Yongyi¹, GAO Xushan², LI Ruixia¹, WU Dacheng¹

⁽¹⁾ Textile Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

⁽²⁾ Department of Material Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

Abstract The monolayers of amphiphilic block copolymers PET/PEO with different weight fractions of hard segments were investigated at air-water interface by the Langmuir balance technology. Isotherms of surface pressure and the mean area per hard segment were measured for four samples of the block copolymer with the weight fraction of hard segments in the range of 0.35 ~ 0.50. It was found that the molecular limited area of the monolayer was gradually decreasing with increasing the weight fraction of hard segments, and hence the monolayer of the amphiphilic block copolymer became more condensed. The dynamic surface elasticity of the monolayer was measured by using the barrier oscillation method, and it indicated that the dynamic surface elasticity of the monolayer was gradually increased with increasing the surface pressure. Furthermore, for all the samples, the dynamic surface elasticity was almost the same at surface pressure lower than 17 ~ 18 mN/m; however, the dynamic surface elasticity of the monolayer for the block copolymer with the weight fraction of hard segments equal to 0.50 was increasing obviously and much greater than those of other copolymers at surface pressures higher than 18 mN/m.

Key words PET/PEO block copolymer, Langmuir monolayer, Dynamic surface elasticity, Air-water interface