

苯乙烯/甲基丙烯酸和苯乙烯/甲基丙烯酸(β -羟丙酯) 嵌段共聚物的表面动态行为*

潘加宇 卢英先 邓 卓** 丘坤元

(北京大学高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 通过测定表面动态接触角研究了两亲性的苯乙烯/甲基丙烯酸嵌段共聚物(PS-*b*-PMAA)和苯乙烯/甲基丙烯酸(β -羟丙酯)嵌段共聚物(PS-*b*-PHPMA)的表面动态行为及温度、嵌段长度比等因素对其值的影响,讨论了聚合物表面当接触介质改变时链段或基团的再取向行为和表面性质.

关键词 两亲性嵌段共聚物,表面动态性能

聚合物材料在应用时其表面动态性质往往起很重要的作用.目前,对聚合物动态表面性质主要是研究其表面链段或基因的可动性(mobility)因素(如链段长度、极性、侧链碳数、构象熵等)以及可扩散的介质分子的体积、介质粘度、相对移动速度等对接触角滞后现象的影响.研究的主要方法是利用动态接触角的大小及前进角与后退角的差值和聚合物表面结构的关系^[1].

Van Damme^[2]等对不同链长烷基($C_1 \sim C_{18}$)的聚甲基丙烯酸烷基酯(PAMA)的表面动态性能进行了研究,发现随着烷基侧链链长的增加,PAMA在水中的前进角 θ_a 增加,后退角 θ_r 先增加后减小.Kajiyama和 Teraya^[3,4]等利用光引发转移终止剂二乙基二硫代氨基甲酸苯甲酯(BDC)合成了苯乙烯和甲基丙烯酸(聚氧乙基酯)(HPEGM)、甲基丙烯酸(聚氧异丙基)酯(HPPGM)、甲基丙烯酸[ω -甲氧基(聚氧乙基)酯](MPEGM)的嵌段共聚物 PS-*b*-PHPEGM、PS-*b*-PHPPGM 和 PS-*b*-PMPEGM,并测定了嵌段共聚物的表面动态性能,发现共聚方式,侧基端基,制膜溶剂,入水次数都会影响表面性能,即当介质变换时,基团或链段的再取向效果决定了表面性质.

本文设计了两种不同结构的两亲性二嵌段共聚物,即用带偶氮基聚苯乙烯大发子引发剂^[5,6]合成的苯乙烯(St)与甲基丙烯酸(MAA)的嵌段共聚物(PS-*b*-PMAA),苯乙烯(St)与甲基丙烯酸(β -羟丙酯)(HPMA)的嵌段共聚物(PS-*b*-PHPMA),并与疏水的 PS 作对比研究它们的表面动态行为.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

PS-*b*-PMAA、PS-*b*-PHPMA 用带偶氮基的大分子引发剂合成^[5,6]. N,N-二甲基甲酰胺

* 1998-03-29 收稿, 1998-06-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 29574151)和中国石化总公司资助项目;

** 通信联系人

胺(DMF)四氢呋喃(THF)采用常规方法纯化。

2.1 嵌段共聚物表面动态性能的测定

配制 0.1g/10mL 的聚合物溶液,用过滤膜将溶液过滤到干净称量瓶中.将 50mm × 24mm 的盖玻片用洗液浸泡一周后用去离子水洗净,在玻璃罩的保护下烘干.将其浸入聚合物溶液中,以 0.4mm/s 的速率均匀拉出,然后在玻璃罩内自然干燥成均匀膜. PS-*b*-PMAA 的溶剂为 DMF, PS-*b*-PHPMA 的溶剂为四氢呋喃.以水为润湿介质,在 DCA-322 动态接触角测定仪上测定样品膜的动态接触角数据。

2 结果与讨论

2.1 PS-*b*-PMAA、PS-*b*-PHPMA 的动态表面性能

2.1.1 PS-*b*-PMAA、PS-*b*-PHPMA 与 PS 动态接触角数据比较 在同一温度下,苯乙烯均聚物 PS 和分子量相近的两个嵌段共聚物的动态接触角数据相比较时可以看出嵌段共聚物前进角 θ_a 和后退角 θ_r 均下降,尤其是 PS-*b*-PMAA 的 θ_r 下降非常显著.由于 θ_a 指聚合物膜从与空气接触变为与水介质接触一刹那的动态接触角,能代表聚合物在空气中的原始表面状态(低表面能的 PS 段在表面富集),所以变化不大,而 θ_r 表征的是聚合物在水介质中链段取向的情况(此时亲水链段已向表面层取向),所以嵌段共聚物的 θ_r 下降比 θ_a 下降明显.由于 PMAA 链段的亲水性比 PHPMA 链段大,所以 PS-*b*-PMAA 的 θ_r 比 PS-*b*-PHPMA 的下降更大。

Table 1 Dynamic contact angle of homopolymers and block polymers

Sample	$\bar{M}_1$	$\bar{M}_2$	$\bar{M}_2/\bar{M}_1$	$T(^{\circ}\text{C})$	θ_a (deg)	θ_r (deg)	$\Delta\theta_1$ (deg)	θ_a (deg)	θ_r (deg)	$\Delta\theta_2$ (deg)
PS*	19600	($d=2.57$)	/	25	102.58	60.22	42.36	101.61	58.42	43.19
PS- <i>b</i> -PMAA	3270	7050	2.16	25	88.78	0	88.78	92.84	0	92.84
PS- <i>b</i> -PHPMA	3270	8740	2.67	25	94.84	55.42	39.42	86.84	45.97	40.87

$\bar{M}_1$: $\bar{M}_n$ of PS segment, $\bar{M}_2$: $\bar{M}_n$ of PMAA or PHPMA segment, θ_a : the advancing contact angle, θ_r : the receding contact angle, $\Delta\theta$: calculated from $\theta_a - \theta_r$.

* Sample prepared from St polymerization initiated by AIBN at 60 $^{\circ}\text{C}$ in benzene

$\Delta\theta$ 表征基团翻转取向的难易程度^[2], $\Delta\theta$ 小,说明基团难以翻转取向; $\Delta\theta$ 大,说明基团活动性大,容易翻转取向.从表 1 可以看出,在温度和分子量值基本相同时, $\Delta\theta$ 的大小按顺序为 PS-*b*-PMAA > PS-*b*-PHPMA > PS.说明与 PHPMA 链段相比,PMAA 链段与 PS 链段极性相差更大,环境改变时,PS-*b*-PMAA 链段翻转取向更容易,而具有较大的 $\Delta\theta$ 值。

同一样品膜在两个循环所测得的 θ_a 、 θ_r 、 $\Delta\theta$ 并没有显著差异,说明在固体膜的表面极性基团的取向可逆.从取向可逆变化较为迅速这一点来看,固体膜上的取向主要是基团的取向而不是链段的取向,同时也说明了在同一条件下测定的两个循环时间内,高分子链上的侧基基本上没有被水合。

2.1.2 动态接触角数据随温度的变化 不同温度下测得聚合物膜的动态接触角数据,两

者的关系分别如图1~图3所示。

图1是PS动态接触角数据随温度变化图。从中可以看出,在温度低于50℃时,随着温度变化, θ_a 、 θ_r 、 $\Delta\theta$ 等数值变化不大。这是由于PS是一均聚物,而且具有疏水性,当介质改变时,链段翻转取向不强烈。但温度升高到50℃后,可能是因为表面上的苯乙烯链段与本体的苯乙烯链段相比,受束缚的程度小^[7],所以链段开始运动,导致表面有水分子(来自测定池表面的水汽)吸留(Trapped),所以 θ_a 下降很明显,由于PS链上没有强亲水性基团,介质改变时再取向的现象不明显,因此 θ_r 变化不大且保持在一相对较高的数值(在60°上下)。

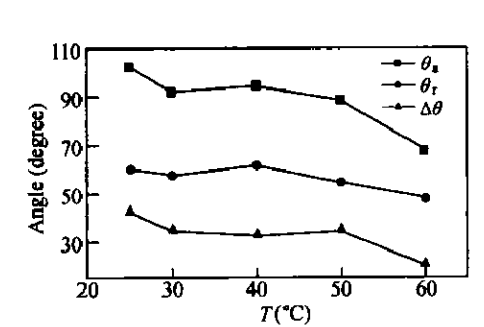


Fig. 1 Correlation between temperature with dynamic contact angle of PS in water
($\bar{M}_n$)_{PS} = 19600, ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$)_{PS} = 2.57

图2是PS-*b*-PMAA表面动态接触角数据随温度变化图。从中可以看出,温度升高时,PS-*b*-PMAA在水中的 θ_a 下降,这是由于共聚物膜的亲水性,在升温时,测定池表面的水蒸气更易被膜表面吸留;或由于羧基基团已经取向,导致 θ_a 下降。由于OH的取向容易,各温度下的 θ_r 都保持在一个较小值(20℃以下),由于在此范围内接触角测定误差较大,图中 θ_r 随T略显上升趋势可认为是测定误差所造成的。

图3是PS-*b*-PHPMA的表面动态接触角数据随温度变化图。从中可以看出,与PS-*b*-PMAA一样,随着测定温度的升高, θ_a 下降,原因与图2是一样的。但是由于羟丙酯基在水蒸气作用下的瞬间取向没有羧基中的一OH基团容易,所以随着温度上升,表现出还有更多的羟丙酯基可在测定时取向,故 θ_r 随温度的升高呈下降的趋势,各温度下的 θ_r 值介于PS及PMAA的 θ_r 值之间,是由于其基团取向的难易程度介于二者之间的缘故。

一般说来, θ_r 值越大,说明因接触介质的变化而引起基团的再取向更容易,使聚合物

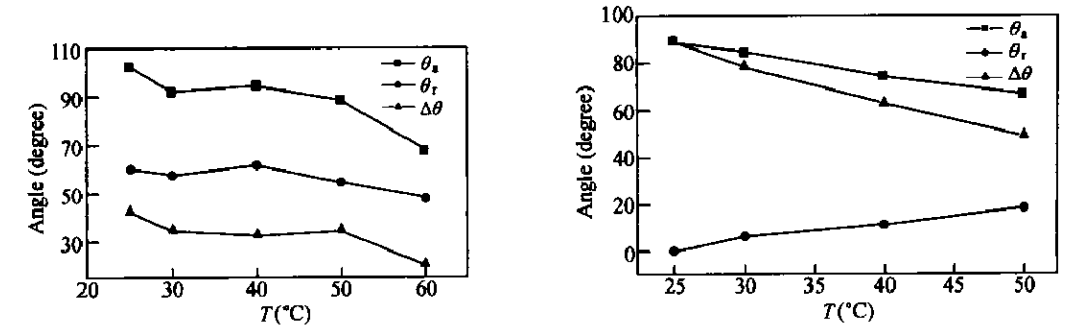


Fig. 2 Correlation between temperature with dynamic contact angle of PS-*b*-PMAA in water
 $\bar{M}_n$ of PS segment: 3270; $\bar{M}_n$ of PMAA segment: 7050

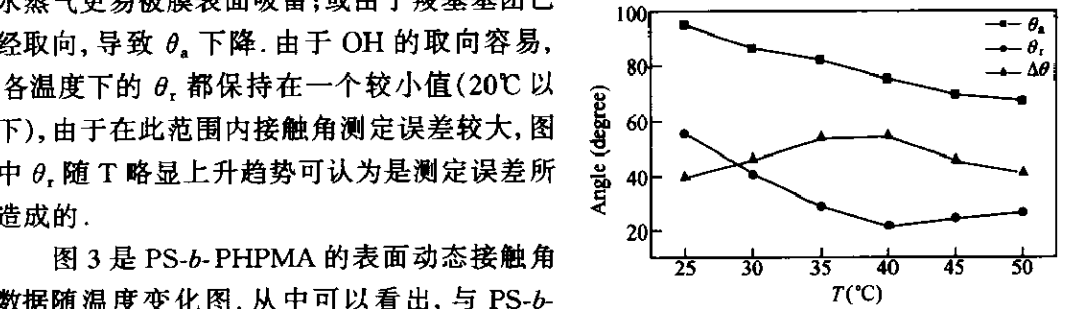


Fig. 3 Correlation between temperature with dynamic contact angle of PS-*b*-PHPMA in water
 $\bar{M}_n$ of PS segment: 3270; $\bar{M}_n$ of PHPMA segment: 8740

表面性质的变化更明显.从图 1~3 可知,在 25~50℃ 的范围内, $\Delta\theta$ 值大小次序基本上按 PS-*b*-PMAA > PS-*b*-PHPMA > PS,但对于同一个样品,随着测定温度的升高, $\Delta\theta$ 下降(图 3 中可能因为低温时的两个 θ_i 测定值偏高而使 $\Delta\theta$ 偏低,使曲线从 35℃ 以上才下降),这是因为随着测定温度的上升而使聚合物表面在测定前对接触介质气体的吸留或极性基团预先再取向程度的增加(使 θ_a 下降)所致.

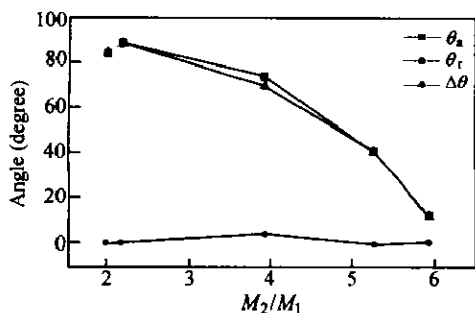


Fig. 4 Plot of angle versus $\bar{M}_2/\bar{M}_1$ of PS-*b*-PMAA in water

2.1.3 动态接触角数据随嵌段共聚物组成的变化 从 25℃ 下 PS-*b*-PMAA 的动态接触角数据与分子中亲水和疏水两种链段相对比例(用 $\bar{M}_2/\bar{M}_1$ 来表征, $\bar{M}_1$ 为 PS 段分子量, $\bar{M}_2$ 为 PMAA 段分子量)关系图(图 4)可以看出,当 $\bar{M}_2/\bar{M}_1$ 大于或等于 2 时, θ_i 始终为 0 或接近 0,即在所有条件下,极性基团的取向均很容易,而 θ_a 随着 $\bar{M}_2/\bar{M}_1$ 的增大而下降,当 $\bar{M}_2/\bar{M}_1 > 4$ 时 θ_a 陡峭地降落至很低的值,说明在这些嵌段共聚物中,尽管 PS 的表面能低于 PMAA 的表面能,但 PS 链段的富集已

变为不可能,链段翻转取向的程度已经不受疏水链段的影响. $\Delta\theta$ 值下降亦表明 $\bar{M}_2/\bar{M}_1$ 值增大时极性链段或基团因介质改变而引起的再取向现象变得不明显了.

实验结果表明,双亲性共聚物表面上极性链段或基团的再取向运动反映在动态接触角滞后现象上.对于非极性链段表面富集的双亲性共聚物,其 θ_a 值差别不大(决定于非极性链段的性质),但 θ_i 却对极性链段的极性(或其亲水性)和其可动性十分敏感,因此,其差值 $\Delta\theta$ 可作为表面上链段或基团再取向能力的量度.由在第一次浸入循环所得的 θ_a 和 θ_i 分别和在第二次浸入循环所得值相近,反映了这些基团再取向的可逆性.由实验结果亦表明共聚物表面动态行为不但与其结构和组成有关,外界因素——温度等亦是一个重要的影响因素.

REFERENCES

- 1 Andrade J D In: Andrade J D ed. Polymer Surface Dynamics, New York: Plenum Pr, 1988, 1~8
- 2 Van Damme H S, Hogt A H, Feijen J. J Colloid Interface Sci 1986, 114: 167~172
- 3 Kajiyama T, Teraya T, Takahara A. Polymer Bulletin, 1990, 24: 333~340
- 4 Teraya T, Kajiyama T, Takahara A. Polymer, 1990, 31: 1149~1153.
- 5 Pan Jiayu(潘加宇), Dong Jianhua(董建华), Deng Zhuo(邓卓), Qiu Kunyuan(丘坤元). The preprint of '97 National Conference on Polymer Science, Hefei: 1997, 77~78
- 6 Pan Jiayu(潘加宇), Dong Jianhua(董建华), Deng Zhuo(邓卓), Qiu Kunyuan(丘坤元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报). 1998, (2): 90~95
- 7 Deng Zhuo(邓卓), Lu Yingxian(卢英先). The preprint of '95 National Conference on Polymer Science, Guangzhou: 1995. 706~707

THE DYNAMIC BEHAVIOR OF SEGMENT/GROUP ON THE SURFACE OF BLOCK COPOLYMER

PAN Jiayu, LU Yingxian, DENG Zhuo, QIU Kunyuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The reorientation of segments on the copolymer surface with change of immersion mediums have been investigated by dynamic contact angle (DCA) measurements. The samples are amphiphilic copolymer PS-*b*-PMAA or PS-*b*-PHPMA prepared by polymerized MAA or HPMA monomer with polystyrene macroinitiator containing azo group. The results show that the reorientation of polar segments (PMAA or PHPMA segments) on the surface contribute to the contact angle hysteresis. The receding angle θ_r is very sensitive to polarity and mobility of the segments on copolymer surface while advancing angle θ_a remains at an approximate value for the samples on which surface PS segment enrichment took place, so the $\Delta\theta$, a difference between advancing angle and receding angle, can be used as an indication of reorientation ability of segments and/or groups on the copolymer surface. The values of advancing angle or of receding angle measured in the second immersion cycle are same as that in the first, respectively, this reveals that the reorientation of segments and/or groups are reversible with the environmental change in the case of both PS-*b*-PMAA and PS-*b*-PHPMA. The results also show that the contact angle hysteresis depend on temperature of medium, i. e., the values of both θ_a and $\Delta\theta$ decrease with increasing of temperature, and that dynamic behavior of the amphiphilic copolymers can be affected by their ratio of sequence length (M_{PS}/M_{PMAA} or M_{PS}/M_{PHPMA}) in the macromolecular chain.

Key words Amphiphilic copolymer, Dynamic contact angle, Reorientation of segments on surface