

聚苯乙烯大单体与丙烯酸酯接枝共聚物 对聚苯乙烯表面的改性研究*

马克勤 王世容** 胡春圃 吴树森** 应圣康

(华东化工学院材料科学研究所, 上海)

摘 要

研究了由大单体技术合成的侧链为聚苯乙烯、骨架由丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸羟乙酯/丙烯酸丁酯组成的接枝共聚物对聚苯乙烯的表面改性效果(试样浇注于玻璃纸上成膜)。发现仅添加 0.5wt% 的接枝共聚物就可完全改变聚苯乙烯膜两面的临界表面张力 γ_c 与表面能中的色散力部份 γ_s^D , 少量添加的接枝共聚物在改性聚苯乙烯膜的两面呈现出明显的表面富集现象。虽然两类接枝共聚物的极性有较大的差异, 但改性聚苯乙烯成膜后的自由表面均显示出与聚丙烯酸丁酯相同的低表面能 ($\gamma_s^D = 37 \times 10^{-3}$ 牛顿·米⁻¹), 而添加三元接枝共聚物的改性膜与玻璃纸接触的表面却具有高于聚苯乙烯的表面能 [$\gamma_s^D = 54 \times 10^{-3}$ 牛顿·米⁻¹]. 这种改性膜的两面具有不同的表面能是由于接枝共聚物中不同的组分在膜的两面富集所致, 已通过 ESCA 的表面测试结果证实, 并与按 Gibbs 吸附式的计算值相符。

关键词 大单体、接枝共聚物、聚合物的表面性能、聚合物的表面改性、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯。

通过表面改性技术改变聚合物的表面能, 无论对于粘结性能或液体的浸润性能均有较大的影响, 已在工业上获得广泛应用。Gains 等早已报道, 在聚苯乙烯中添加苯乙烯-硅氧烷嵌段共聚物, 可降低其熔融体的表面张力^[1]。Yama shita 等则致力于研究通过聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯大单体合成的亲水或疏水接枝共聚物对聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯的表面改性^[2,3]。我们在研究聚苯乙烯大单体与丙烯酸丁酯接枝共聚物表面性能的基础上^[4], 进一步研究了由这种大单体与丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸羟乙酯/丙烯酸丁酯合成的二元或三元接枝共聚物对聚苯乙烯的表面改性效果, 测定了改性膜两面的临界表面张力 γ_c , 并按 Good-Girafalco-Fowkes-Young 方程式计算了表面能中的色散力部分 γ_s^D , 发现均有较大差异。少量添加物在聚苯乙烯膜两面明显的富集现象, 已通过 ESCA 的表面测试, 并按 Gibbs 吸附式对表面分子的吸附量等进行了计算。

实 验 部 分

1. 聚苯乙烯大单体及接枝共聚物的合成

* 国家自然科学基金资助项目; ** 华东化工学院化学系; 通讯联系人: 胡春圃; 本刊 1988 年 9 月 6 日收到。

表 1 接枝共聚物的鉴定结果

接枝共聚物类型	大单体分子量 $M_n \times 10^{-3}$	共聚物组成, ^{a)} wt%			侧链数目	共聚物分子量 $M_n \times 10^{-4}$
		BA	HEMA	St		
二元共聚物	14.9	65.8	—	34.2	3.6	15.9
三元共聚物	2.9	13.0	64.2	22.8	11.4	14.5

a) 三元共聚物的组成由元素分析测定

按前文报道的阴离子活性聚合的方法,合成了不同分子量的聚苯乙烯大单体 ($M_w/M_n < 1.10$),以及它们与丙烯酸酯类的接枝共聚物^[2].表 1 列出接枝共聚物的鉴定结果.

2. 表面性能测定

按前文报道的方法,将接枝共聚物等溶于苯与正庚烷的混合溶剂后,浇注于玻璃纸上成膜^[6],然后用国产 JY-82 型接触角测定仪测定不同液体在膜表面的前进接触角,测定温度 $26 \pm 1^\circ\text{C}$,误差 $\pm 2^\circ$.液体的表面张力用最大泡压法测定.

3. 试样的表面表征

用 pH1 550 多功能电子能谱仪 (ESCA) 测定表面的元素含量.测试条件: 9KV, 40mA MgK_{α} -X-射线源, 10^{-7}Pa , 室温.

结 果 与 讨 论

1. 接枝共聚物的表面性能

为了研究表 1 中的两类接枝共聚物对聚苯乙烯 (PS) 的表面改性效果,必须首先测定前者的表面性能.前文已报道^[4],选用不同比例的乙醇/水和乙二醇/正辛醇为参照液,按 Zisman 的方法^[7]测定接枝共聚物的临界表面张力 γ_c 后,可再通过 Good-Girafalco-Fowkes-Young 方程式求算其表面能中的色散力部分 γ^D .前文的结果表明,虽然用两类参照液测得的苯乙烯与丙烯酸丁酯 (BA) 接枝共聚物(简称二元共聚物)的 γ_c 并不相同,但由此计算的 γ^D 却趋于定值;此外,它们成膜时分别与空气接触的自由表面及与玻璃纸接触的表面的 γ^D 略有差异,但均显示出与骨架聚丙烯酸丁酯 (PBA) 类同的低表面能^[4].表 2 列出苯乙烯/甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)/BA 接枝共聚物(简称三元共聚物)的 γ_c 与 γ^D ,它们在膜两面的差别更为明显,其自由表面具有与 PBA 相同的低表面能,而与玻璃纸的接触面呈现出高于 PS 的表面能,后者可能是由于三元共聚物骨架中 HEMA 链节所含的羟基与玻璃纸中的亲水基团相互吸引,导致高表面能的 HEMA 链段在表面富集所致.应当指出,三元共聚物骨架中 HEMA 链节占 83.2%,而 BA 链节仅占 16.8% (参见表 1),故 BA 链节在成膜过程中若完全将自由表面覆盖,则大分子链似应以某种折叠或扭曲的方式排列,才有可能使 BA 链段完全覆盖 HEMA 链段,从而呈现出低能表面.

2. 接枝共聚物对聚苯乙烯的表面改性

将二元共聚物添加至 PS 中成膜后,分别用两类参照液测定了 PS 膜两面的 γ_c ,发现它们随少量二元共聚物的加入而逐渐下降.虽然改性膜两面下降的程度略有不同,但当

表 2 接枝共聚物的 γ_c 与 γ_s^D (牛顿·米⁻¹)*¹

试样类型	参照液类型	$\gamma_c \times 10^3$		$\gamma_s^D \times 10^3$	
		玻璃纸面	空气面	玻璃纸面	空气面
二元共聚物* ²	乙醇/水	28.0	27.0	39.6	37.0
	乙二醇/正辛醇	32.2	30.8	40.2	37.7
三元共聚物	乙醇/水	33.2	27.0	53.9	37.0
	乙二醇/正辛醇	36.9	31.2	53.3	37.7

*¹ 聚苯乙烯: $\gamma_s^D = 44.9 \times 10^{-3}$ 牛顿·米⁻¹, 聚丙烯酸丁酯: $\gamma_s^D = 37.0 \times 10^{-3}$ 牛顿·米⁻¹ (参阅文献[4])

*² 引自文献[4]

二元共聚物的添加量达 0.5wt% 时, PS 膜两面的 γ_c 下降至最低值, 其自由表面的 γ_c 及 γ_s^D 已与 PBA 相同, 如图 1、图 2 和表 3 所示。这些实验结果表明, 少量添加的二元共聚物显然已在 PS 膜的两面富集, 其自由表面似已完全被表面能较低的 PBA 骨架所覆盖, 而在与玻璃纸接触的表面上可能还含有一些 PS 侧链, 故表现出略高的表面能。表 3 同时列出 γ_s^D 的计算值, 它们也与所用的参照液无关。

为了证实 PS 改性膜两面的表面性质确有差异, 通过 ESCA 定量地分析了膜两面的碳、氧元素含量, 发现两者氧元素含量相差一倍以上 (参见表 4), 可与表 3 中所列出的 γ_c 和 γ_s^D 的测试数据相对应, 说明二元共聚物在 PS 膜两面的富集情况并不相同。

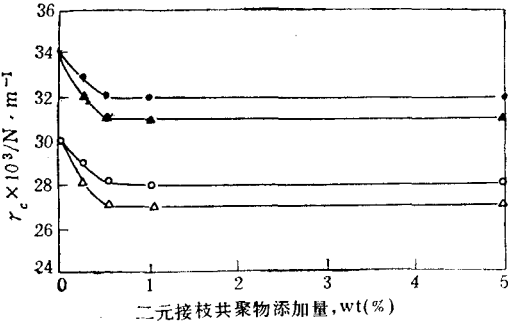


图 1 二元共聚物不同添加量对 PS 膜 γ_c 的影响
乙醇/水(Δ , $\circ$), 乙二醇/正辛醇 ($\blacktriangle$, $\bullet$), 成膜时与空气接触面(Δ , $\blacktriangle$), 成膜时与玻璃纸接触面 ($\circ$, $\bullet$)

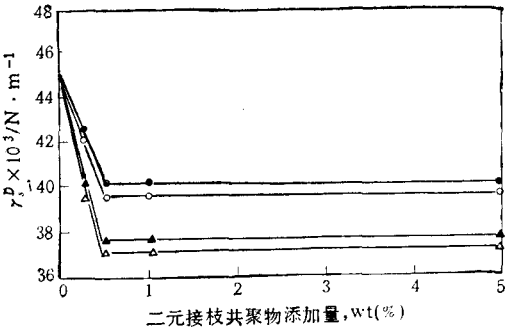


图 2 二元共聚物不同添加量对 PS 膜 γ_s^D 的影响
(实验点符号同图 1)

显然是由于表面被 BA 链段覆盖所致。由此可见, 三元共聚物骨架中两种极性不同的链段可分别在改性膜的两面富集, 导致完全不同的表面能, 这已由 ESCA 测定的改性膜两面

在 PS 中添加少量含有亲水骨架的三元共聚物后, 同样使改性膜两面的表面能发生变化。与添加二元共聚物的情况类似, 三元共聚物的添加量超过 0.5 wt% 后, PS 膜表面能的改变也达极限值, 如图 3、表 4 所示。实验结果表明, 添加少量三元共聚物的 PS 成膜时与玻璃纸接触的表面的表面能增高, 说明这一表面已覆盖有 HEMA 链段; 然而, 自由表面的表面能却下降至与 PBA 相同, 显

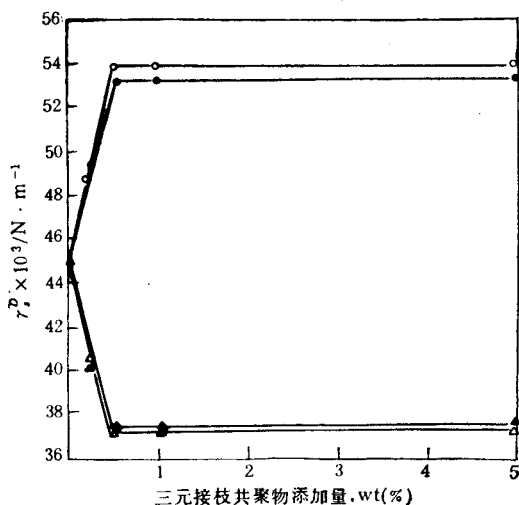


图3 三元共聚物不同添加量对 PS 膜 γ_s^D 的影响
(实验点符号同图1)

表3 添加 0.5wt% 接枝共聚物的聚苯乙烯膜的 γ_c 与 γ_s^D (牛顿·米⁻¹)

添加剂类型	参照液	$\gamma_c \times 10^3$		$\gamma_s^D \times 10^3$	
		玻璃纸面	空气面	玻璃纸面	空气面
二元接枝 共聚物	乙醇/水	28.2	27.0	39.6	37.0
	乙二醇/正辛醇	32.2	31.2	40.2	37.7
三元接枝 共聚物	乙醇/水	33.3	27.0	53.9	37.0
	乙二醇/正辛醇	37.0	31.2	53.3	37.7

表4 添加 0.5wt% 接枝共聚物后聚苯乙烯膜的表面组成

添加剂类型	成膜时接触的基材	碳元素含量(%)	氧元素含量(%)
二元接枝 共聚物	玻璃纸	91.1	8.9
	空气	80.9	19.1
三元接枝 共聚物	玻璃纸	49.8	50.2
	空气	88.1	11.9

的组成所证实,如表4所示。

我们在制备溶液浇注 PS 改性膜时,曾让溶剂在室温下自然挥发数天,故可认为由实验测得的 γ_s^D 值均属平衡性质。聚合物的表面能由色散量 γ_s^D 和极性量 γ_s^P 组成,但对于接枝共聚物而言, γ_s^P 较小^[8],即 $\gamma_s \approx \gamma_s^D$ 。按此可将 γ_s^D 代入 Gibbs 等温吸附式计算表面吸附量:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma_s}{dc_2} = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma_s^D}{dc_2} \quad (1)$$

式中, $\Gamma_2^{(1)}$ 表示接枝共聚物在改性膜表面的吸附量, c_2 系接枝共聚物的浓度, γ_s 为改性膜的表面能。

从图 2 可知接枝共聚物浓度在 0.5% 以内 γ_s^D 的变化近似线性, 且在浓度 0.5% 处 γ_s^D 达极值, 故可认为此时吸附已经饱和。由图 2 计算得自由表面以及与玻璃纸接触面的 $\frac{d\gamma_s^D}{dc}$ 分别为 $-15.6 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ 和 $-10.2 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, 将此值分别代入式(1)可得二元共聚物在改性膜两个表面上的最大吸附量(自由表面为 Γ_∞ , 与玻璃纸接触面为 Γ'_∞)分别为:

$$\Gamma_\infty = 3.15 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}, \quad \Gamma'_\infty = 2.06 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$$

进一步可算得吸附分子在表面上所占的面积 A 与 A' 。

$$A = \frac{1}{\Gamma_\infty N_0} = 0.53 \text{nm}^2, \quad A' = \frac{1}{\Gamma'_\infty N_0} = 0.81 \text{nm}^2$$

同理从图 3 可算得三元共聚物在改性膜两面的 $\frac{d\gamma_s^D}{dc}$ 分别为 $-15.6 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ 和 $+16.9 \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, 进而算得最大吸附量和分子所占面积:

$$\Gamma_\infty = 3.15 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}, \quad \Gamma'_\infty = -3.41 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$A = 0.53 \text{nm}^2, \quad A' = 0.49 \text{nm}^2$$

计算结果表明, 二元共聚物被较多地吸附在改性膜的自由表面上, 而在与玻璃纸的接触面上吸附分子占据较大面积, 这与前面讨论的自由表面主要被 PBA 骨架覆盖而在玻璃纸接触面上同时覆盖骨架与侧链的结果一致, 后者必然降低最大吸附量, 但增大吸附分子所占面积。然而, 三元共聚物在其改性膜的自由表面上与二元共聚物具有相同的结果, 说明自由表面均被能量较低的 PBA 骨架覆盖。在玻璃纸接触面上 $\frac{d\gamma_s^D}{dc}$ 为正值 (Γ'_∞ 为负值), 表示接枝共聚物骨架中能量较高的与玻璃纸有较强亲和力的 HEMA 链段在此富集。由于三元共聚物改性 PS 膜的两面均涉及骨架的富集, 因此吸附分子所占面积的计算值大致相等。

Yamashita 等已研究了水对添加聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 大单体与 HEMA/MMA 或氟代丙烯酸酯 (FA)/MMA 合成的三元接枝共聚物的 PMMA 膜的浸润性, 发现仅在改性膜的一面有变化, 除非骨架同时含有 HEMA 与 FA 链节^[2]。稍后又研究了水对添加 PS 大单体与甲基丙烯酸/MMA 或 FA/MMA 合成的接枝共聚物的 PS 膜的浸润性, 得到类似的结果^[3]。我们的研究表明, 在 PS 膜的两面均可不同程度地富集添加的接枝共聚物, 它们可能更具有潜在的工业应用背景。

致谢 本文中的 ESCA 数据由我院物理系李光远副教授协助测定, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Gains, G. L., Jr. and Bender, G. W., *Macromolecules*, **1972**, 5, 82.

- [2] Yamashita, Y., Tsuhara, Y. and Ito, H., *Polymer Bull.*, **1982**, 7, 289.
- [3] 堀原安久,河野研二,井上 洋,山下雄也,日本化学会会志,**1985**, No. 6, 1070.
- [4] 马克勤,胡春圃,王世容,吴树森,应圣康,“聚苯乙烯大单体与丙烯酸丁酯接枝共聚物的微分相与表面性能研究”,(待发表).
- [5] 胡春圃,张亚雯,王彬芳,应圣康,华东化工学院学报,**1983**,9(3),345.
- [6] 胡春圃,应圣康,合成橡胶工业,**1985**,8(1),26.
- [7] Zismans, W. A., *Ind. Eng. Chem.*, **1963**, 55(10), 18.
- [8] Laville, L. and Schultz, J., *J. Colloid Interface Sci.* (**1985**), 106, 438.

SURFACE MODIFICATION OF POLYSTYRENE BY GRAFT COPOLYMERS OF POLYSTYRENE MACROMER AND ACRYLATES

MA Keqin, WANG Shirong*, HU Chunpu**,

WU Shusen* and YING Shengkang

(*Institute of Material Science, East China University of Chemical Technology, Shanghai*)

ABSTRACT

Well-defined graft copolymers consisting of butyl acrylate (BA) homopolymer or hydroxyethyl methy acrylate and BA copolymer as backbone and polystyrene (PS) as side chains were synthesized by macromer technique to studied their application as a surface modifier for PS films. The results showed that the surface energies (γ^D) of both sides of the PS film surface were changed appreciably by adding these graft copolymers but they gave rise to a constant beyond a scope of about 0.5wt% graft copolymer concentration and the different components of the graft copolymer used here could be enriched on both sides of PS film respectively, which have been identified by ESCA and were consistent with the calculating results by the Gibbs absorption isotherm.

Key words Macromer, Graft copolymer, Surface property. Surface modification of polymer, Polystyrene, Polybutyl acrylate

* Department of Chemistry, ECUCT

** To Whom all correspondence should be addressed.