

聚合物表面的环境响应性

许美萱 张文华

(天津大学应用化学系, 天津, 300072)

姚康德

(天津大学材料科学与工程系, 天津, 300072)

摘要 文中讨论了聚合物环境响应的多样性, 此响应性可借表面改性和形成多组分聚合物以结构参数而有效地控制。响应性与生物医学材料的血液相容性及既适合极性又可用于非极性基材的粘合剂的智能特性相关。

关键词 聚合物表面, 环境响应, 表面改性, 血液相容性, 智能粘合剂

1 引言

高分子材料与金属和陶瓷材料相比, 其特点为它的柔韧性。它的表面、界面和介质接触时, 为维持其界面自由能最小, 高分子材料, 特别是多相高分子的非相容部分在表面的官能基、表面形态甚至沿深度方向的结构单元, 可在较短时间内响应环境变化而重组。这就是高分子材料表面的环境响应性。在生物医用高分子材料方面材料的表面环境响应性很重要^[1]。最近有信息报道了对粘合基材(极性与非极性)有响应性的以苯乙烯(St)与甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(HEMA)嵌段共聚物 P(St-*b*-HEMA)为基础的智能性粘合剂^[2]。这里所谓智能性系指 PSt 链段对非极性基材响应, 而 PHEMA 链段则响应极性基材而起粘合作用。这就足以说明高分子材料表面环境响应性的研究有助于了解其分子机理, 且可为表面和界面功能和性能设计提供依据, 实为智能高分子材料的又一支, 且其应用前景明确。据此, 我们将国外的研究和我们近期工作进行综述, 重点讨论高分子材料的水界面响应性, 以促进高分子材料表面, 界面研究与开发的进展。

2 表面、界面的环境响应

2.1 极性基的反转

山下雄义^[3]将尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇

酯(PET)膜以 CF_4 等离子体处理, 在表面引入三氟甲基, 测定它在水中浸渍后的接触角和电子能谱(ESCA)F1s 峰, 研究表面的环境响应。认为它源于非晶区表面的疏水基团向膜内部迁移如图 1, 且水在等离子体处理的薄膜表面接

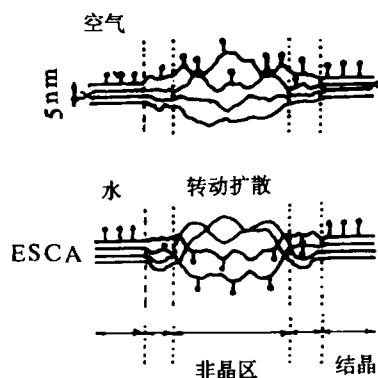


图 1 高分子表面引入疏水基团的环境响应^[4]

触角的变化与含氟部分的表面浓度改变相关。试样浸于水中 7 分钟后, 其表面特征参数(如水的接触角或 ESCA 谱中 F1s 峰强度) A_t 与未浸原始薄膜参数 A_0 间指数相关:

$$A_t = A_0 t^{-k}$$

此处 k 为速率常数, 反映特定条件下表面特性变化的速率, 即给定聚合物表面的构象变化, 此与绕大分子轴的短程构象变化即亚玻璃化转变温度有关。这种构象变化的推动力为环境介质改变引起的界面自由能的差值^[5], 故可用参数

k 描述聚合物表面的动态活性。

筏羲人等^[6]以库仑放电处理聚乙烯,且跟踪其在硅表面接触角的时效,研究表明表面生成的极性基团可向膜内部反转,而当试样置于水中浸渍时,这些极性基则在界面再现。

2.2 烷基的表面取向

Feijen 等^[7]应用 Wilhelmy 平板法测定了聚甲基丙烯酸烷酯($C_1 \sim C_{18}$)动态接触角的环境响应性。图 2 所示为 Wilhelmy 方法所得的典型接触角回线图,此处前进和后退接触角浮力斜率相互平行,而位移 A 和 B 分别用来计算后退和前进接触角。当涂着聚合物的玻璃载片浸入水中(前进过程),然后从水中提升(后退过程)就构成回线。重复 2 至 3 个循环以达回线相重。由动态接触角研究确认,此类聚甲基丙烯酸

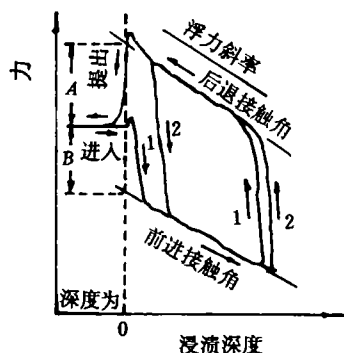


图 2 聚合物试样的典型 Wilhelmy 吊片润湿曲线

酯的前进接触角,后退接触角间滞后回线随酯中烷基链增长而显著。这是由于这些烷基在空气界面处于“直立状态”而在水中浸渍时则变为“休眠状态”(图 3)。

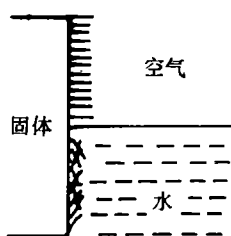


图 3 聚甲基丙烯酸烷酯表面的环境响应

2.3 荷电聚合物的环境响应

陈慧英、Andrade^[8]研究了一系列 HEMA 和甲基丙烯酸烷酯的磺酸钠 $[CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_xSO_3Na, x=6, 8, 10]$ 共聚物的亚甲基双丙烯酰胺交联网络聚合物的表面表征。由 Wilhelmy 平板法考察了聚合物表面的环境响应性,其前进和后退接触角间滞后回线较大,且从 ESCA 谱分析证实,随试样和水接触,磺化烷基向表面富集产生取向(图 4)。

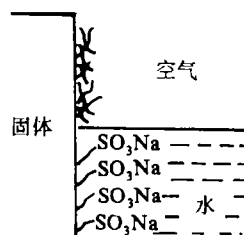


图 4 荷电聚合物表面的环境响应

Andrade 等^[9]以甲基丙烯酸及其酯(MMA、HEMA、MA)及甲基丙烯酸三乙氨基乙酯盐酸盐合成了亲-疏水型荷电聚合物,其对表面的环境响应性进行了比较研究。结果表明一般中性聚合物与水界面的 ξ -电位为负值,聚合物荷负电则 ξ -电位趋向更大的负值,但若荷正电则 ξ -电位显示的负值变小。说明引入百分之几的电荷就能影响界面的荷电状态。

2.4 多相聚聚合物的链段选择富集

由于亲水性和疏水性链段组成的多相聚合物表面、界面不均一。其环境响应性与均质表面、界面的响应不同。这类多相聚合物包括接枝聚合物(如聚乙烯醇接枝聚硅氧烷或聚醚的共聚物)及聚苯乙烯嵌段聚甲基丙烯酸聚乙二醇酯共聚物等。它们的膜表面在干燥状态下为低表面能的疏水性链段所覆盖,而在水中浸渍时亲水性链段富集于界面,在界面形成微相分离结构。由于这种富集是结构的变化,其环境响应性甚大。

对亲水性聚乙二醇(PEG)和疏水性的聚丙二醇(PPG)为软段的多嵌段聚氨酯脲的动态接触角及湿态膜表面的 ESCA 研究表明,软段的存在可使表面结构响应环境变化而重组(见图

5)。



图 5 具有亲水性软段聚氨酯表面的环境响应

3 聚合物表面环境响应行为的控制

鉴于聚合物表面响应环境变化的重排过程的主要推动力为界面初态与终态间界面能的差值。因此可借选择合适的结构控制所得聚合物表面、界面的环境响应性。即通过控制聚合物分子水平的结构以影响聚合物表面构象重组的动力学参数。这类聚合物包括经化学或物理修饰的聚合物薄膜和亲水-疏水共聚物。

3.1 聚合物表面改性

Wroblewski D. A. 等^[10]对聚醚型聚氨酯, Tecoflex 以化学浸渍和接枝聚合进行表面改性。且用 Wilhelmy 平衡技术测定接触角, 结果表明, 经聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)和 PEG 化学浸渍修饰表面, 以及用 VP. HEMA 对 2-丙烯酸胺基-2-甲基-1-丙磺酸及其钠盐(AMPS 和 NaAMPS)光引发表面接枝, 其表面能增大, 表面更加亲水。化学浸渍使前进和后退接触角降低 20 和 30~40 度; 而接枝修饰使前进和后退接触角降低 10~30 度和 30~70 度。

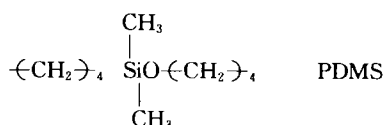
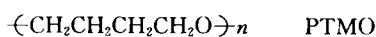
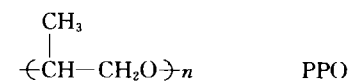
3.2 多相高分子表面的形成

以嵌段共聚物和接枝共聚物为代表的多组分聚合物, 由于组成高分子的各链段表面能存在差异, 在空气中成膜时, 表面自由能低的链段在界面聚集, 如对聚(2-甲基苯乙烯嵌段甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(P(2-MS-*b*-HEMA))) 在空气-聚合物和水-聚合物界面的表面自由能与聚合物组成的依赖关系的研究中, 确认此嵌

段共聚物在空气介质中当 2-MS 的摩尔分数为 10% 时, 其表面张力显著降低, 说明空气-聚合物界面为低表面能(0.416N/m)的 P2-MS 组分富集。而在水-聚合物界面 P2-MS 和 PHEMA 的表面张力分别为 0.445N/m 和 0.691N/m, 说明含 20(mol)%HEMA 的嵌段共聚物, 其在水环境中的界面能显著增大^[11]。

高原淳等^[12]对图 6 所示的相应软段和硬段组成的多嵌段聚氨酯(SPU)和多嵌段聚氨酯脲(SPUU)表面至内部组成梯度的环境响应性进行了系统的研究。按表面自由能: 水>PEO>硬段>PPO>PTMO>PBO>PDMS>空气的顺序, 表面自由能低的组分在空气中向表面富集。故含分子量为 700 PPO 的 SPUU 确实

软段



硬段

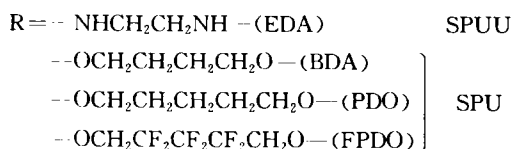
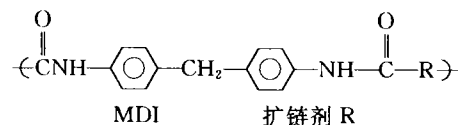


图 6 嵌段聚氨酯的化学结构

发现 PPO 链段在空气界偏析。含 PDMS 的 SPU 水合状态与干燥状态的 ESCA 谱对比, 可见表面自由能比硬段低得多的 PDMS 在水中要比空气中的浓度低。另一方面, 含 PEO 的 SPU 在水中其 PEO 链段在表层富集, 在空气中则硬段富集。且将疏水性 FPDO 引入硬段, 则在空气中此 SPU 的硬段在界面富集; 而在水

界面则 PEO 链段富集。

手塚育志等研究聚氨酯-聚硅氧烷的嵌段、接枝其聚物因环境变化引起的表面重排过程,证实嵌段、接枝聚硅氧烷链段的长度或共聚物中硅氧烷的含量均可影响接触介质由干燥变成水溶液相时所产生的表面重排过程的动力学。他们将此结果扩展至聚氨酯-聚醚和聚胺接枝共聚物以阐明接枝链性质对环境响应性的影响^[13]。与上述的聚氨酯-聚硅氧烷两者表面张力相差甚大的互不相容体系不同,聚醚的表面张力(0.382N/m)和聚氨酯(0.39N/m)相近,相互间有一定程度的相混合。可以认为具有海-岛型微相分离结构的聚氨酯-聚醚接枝共聚物(图7)其表面为聚醚组分覆盖,且聚醚在表面层可形成数十纳米的微区,它与聚氨酯微区有一定相容性,故可在聚氨酯表面展开。当其与水接触时,此接枝共聚物可于数小时内响应接触介质而变化。表面重排可按图7所示的途径进

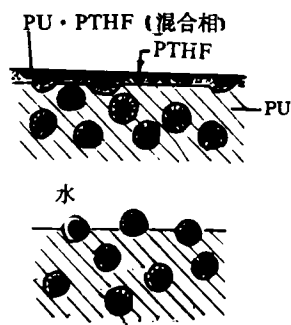


图7 干燥和湿态聚氨酯-聚醚接枝共聚物表面示意图

PU 和 PTHF 分别表示聚氨酯和聚醚微区

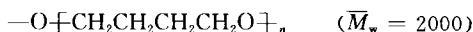
行,即表面的聚醚微区产生重排,在周围聚氨酯上由展开结构变为凝结结构,使在聚氨酯微区表面暴露,此已由接触角测定所确认。另一方面,聚氨酯-聚胺接枝共聚物表面为聚氨酯组分覆盖,接触介质由空气变为水时对其变化不敏感,这是由于聚氨酯组分玻璃化转变温度高、刚性大,故聚合物表面的环境响应性可借选择适宜的接枝组成及其结构参数(如接枝链长度、接枝率等)加以控制。

对于两组分均聚物混合所得的共混物,若形成相分离结构时,分子间相互作用较小的表面层和内部间亦会形成组成梯度。如 PVC/PMMA(重量比 1/9)共混物以四氢呋喃溶液制膜得相分离共混物。而用甲乙酮(MEK)溶液制膜则得相混合共混物,其本体的相分离状态与它们表面化学组成相关。由 ESCA 谱 CIS 各种类型峰确认,相分离共混物表面 PVC 富集,而相混合共混物表面羰基 C 信号强度比相分离体系大。动态接触角测定结果说明相分离体系前进接触角主要和疏水性组分(PVC)相关,而后退接触角则强烈反映亲水组分(PMMA)。

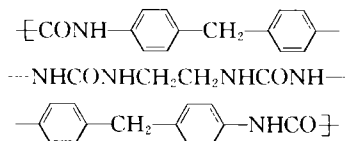
4 展望

生体组织和细胞表面具有微区结构相应于不均一表面、界面。具有与之相似结构的含有亲-疏水链段所形成微相分离结构的高分子材料不易激活血小板粘连、凝聚、抗血栓性良好。如多嵌段聚氨酯 Biomer 其

软段



硬段



由模型聚合物研究表明,因软段表面能较小,聚醚在其表面富集,在水中浸渍后,它的接触角会发生变化。而含硅氧烷的多嵌段聚氨酯、Cardiothane,因聚硅氧烷自由能低,柔韧性大,它与聚氨酯组分易于在表面形成富集层。由 ESCA 谱的 NIS 峰变化确定嵌段共聚物的干燥状态膜表面覆盖有聚硅氧烷成分,此表面富集层的厚度可由聚硅氧烷含量控制。用水中空气 (air-in-water) 技术^[14]测定接触角,即将玻璃上涂着薄膜试样浸于 20℃ 的水中,采用一弯曲状的针在指定的时间间隔内由底部将一小空气泡置于薄膜上,水中浸渍不同时间聚氨酯-嵌段-聚氨酯薄膜表面上空气泡的接触角在变化,这

种动态变化直接反映了表面所产生的大分子的重排过程。且此环境响应的速度和聚合物结构参数密切相关;表面结构随环境的变化是可逆的。更有意义的是对聚氨酯-聚硅氧烷接枝共聚物表面的牛血清白蛋白吸附实验证实,聚合物表面的环境响应性与其白蛋白吸附量相关。因此对高分子材料表面环境响应性的研究,可望研究开发可用于生物医学领域具有新表面及界面的功能材料。

作者们^[15]合成了聚氨酯交联含羧基聚丙烯酸酯网络聚合物 PUA,且以 Wilhelmy 平板法测定聚合物干燥试样和在水中浸渍 20 小时后试样的前进和后退接触角,及其与聚氨酯(PU)中 PPG 平均分子量的关系如图 8 所示,可见此网络聚合物表面有环境响应性,且其对极性基材聚氯乙烯和非极性基材聚乙烯的粘

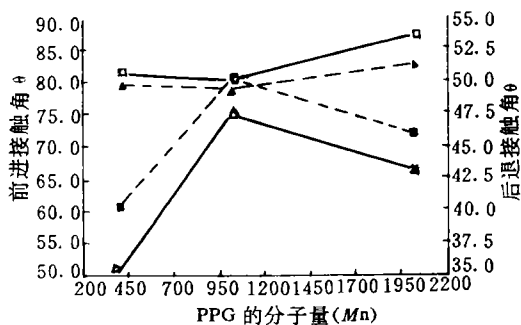


图 8 PUA 的动态接触角(θ)与网络中 PPG 分子量的相关性
(—)空气中 θ ; (---)水中浸 20 小时后的 θ ;
前进 θ ; 后退 θ

性与基材极性有一定的相关性(见图 9),这方面的工作正在进一步研究中。

综上所述,高分子材料表面、界面的环境响应,既是热力学上趋于最小表面、界面自由能的平衡过程,亦是表面结构重组的松弛过程,且涉及环境介质如水的参与,故是个复杂过程。正因为它与应用密切相关,从而引起愈来愈多学者的注意,随着材料表面分析和修饰技术的发展,必将利于这方面的研究工作的开展,而且对

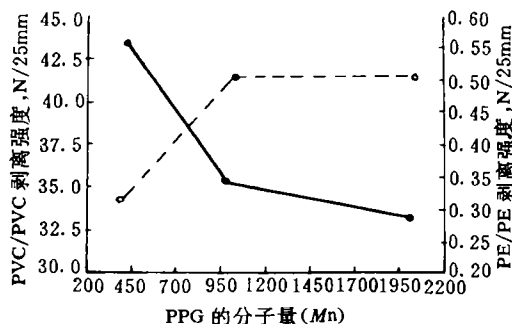


图 9 PUA 分别粘着 PVC 膜(1)及 PE 膜(2)的 180°剥离强度与网络中 PPG 的 M_n 的关系

柔性高分子材料表面、界面研究的深入,定会开拓出新的性能和功能材料。

5 参考文献

- 1 手塚育志. 表面, 1990, 28(11): 821
- 2 编辑部. 接着, 1991, 35(9): 427
- 3 山下雄下. 化学工业, 1988, 37: 397
- 4 Yasuda T, Ukuno T, Yoshida K, Yasuda H. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1988, 26: 1781
- 5 Yasuda H, Charlson E J, et al. Langmuir. 1991, 7: 2394
- 6 筏義人, 松永忠兴, 铃木昌合. 日化誌, 1985, 1079
- 7 Van, Damme, Hogt A H, Feijen J. J. Colloid Interface Sci, 1986, 114: 167
- 8 Chen W Y (陈慧英), Andrade J D. J. Colloid Interface sci, 1986, 110 (2): 468
- 9 Hagt A H, Gregonis D E, Andrade J D, Kim S W, Dankert J, Feijen J. J. Colloid Interface Sci, 1985, 106: 289
- 10 Wroblewski D A, Cash D L and Hermes R E. in Progress in Biomedical Polymers. Ed. by Gebelein C G and Dvnn R L. Plenum Press, New York (1990)
- 11 SEUNG KOO KANG and SHIK JHON. J. Colloid and Interface Sci, 1991, 144(2): 390
- 12 高原淳. 表面, 1992, 30(5): 400
- 13 Tezuka T, Yoshino M, Imai K. Langmuir 1991, 7: 2860
- 14 Tezuka Y, Kezama H, Imai K. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1991, 87(1): 147
- 15 Xu M X, Gao W, Zhang W H, Yao K D, Chen H Y, Lu Y X. J. Appl. Polym. Sci, 待发表

(下转第 135 页)

- 19 Berger L. L. *Macromolecules*, 1990, 23: 2926~2934
- 20 沈静姝, 黄清勇. *高分子学报*, 1993, No. 4
- 21 Yang A C M, Kramer E J. *Macromolecules*, 1986, 19: 2010~2019
- 22 Yang A C M, Kramer E J. *Macromolecules*, 1986, 19: 2020~2027
- 23 Trassaert P, Schimer R. J. *Mater. Sci*, 1983, 18: 3004
- 24 Schirrer R, Le Masson, Tomeitics B. *Polym. Eng. Sci*, 1984, 24: 820
- 25 刘松林, 沈静姝. *高分子学报*, 1993, No. 3
- 26 Michler G H. J. *Mater. Sci*, 1990, 25: 2321~2334
- 27 Yang A C M, Martin S K, Logan J A, *Macromolecules*, 1993, 26: 1767~1773
- 28 沈静姝等, *高分子学报*, 1991, No. 4
- 29 Donald A M, Kramer E J. *Polymer*, 1982, 23: 461
- 30 泰观等. *高分子材料科学与工程*, 1991, No. 3. 66
- 31 Jianfu Ding, Gixue, Rongshi Cheng. *Chinese J. Polym. Sci*, (in press)
- 32 Olf H G, Peterlin A. J. *Polym. Phys. ed*, 1974, 13: 2209
- 33 Kausch H H. *Adv. Polym. Sci, Spring - Verlag, Berlin Heidelberg*, 1983, 235
- 34 Donald A M, Kramer E J. J. *Mater. Sci*, 1982, 17: 2351
- 35 Donald E J, Kramer E J. J. *Mater. Sci*, 1982, 17: 1765
- 36 Maestrini C. *Polymer*, 1992, 23: 7
- 37 Cook D G, Rudin A, Plumtree A. J. *Applied. Polym. Sci*, 1993, 48: 75~84
- 38 Mauzac O, Schirrer R. J. *Applied. Polym. Sci*, 1989, 38: 2289~2302
- 39 Ni B Y, Li J C. M. *Polymer*, 1991, 32: 2766~2770
- 40 Ni B Y, Li J C. M. *Mater. Res. Soc, Symp. Proc.*, 1991, 209: 317~322
- 41 Michler G H. *Colloid Polym. Sci*, 1985, 263: 462~474
- 42 Michler G H. *Colloid Polym. Sci*, 1986, 264: 522~532
- 43 Michler G H. *Colloid Polym. Sci*, 1989, 267: 377~388
- 44 Volynskii A L, Ukolova E M. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1990, 310(2): 380~380

Molecular Mechanics of Polymer Crazing

Shen Jingshu, Ye Weijun

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Summary A review with 44 references on the recent advance in molecular mechanics of polymer crazing was reported. In this paper, craze initiation, growth, break down and several types of typical morphology of craze have been given, including various factors effecting on polymer crazing.

Key words Craze, Crazing, Microfibril, Entanglement, Disentanglement

(上接第 166 页)

Environmental Responsibility of Surface of Polymers

Xu Meixuan, Zhang Wenhua

(*Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Yao Kangde

(*Department of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Summary The varieties in environmental responses of polymeric surfaces were described. The responsibilities could be controlled via surface modifications and formation of multi-component polymers with different structural parameters effectively. There are correlations in responsibility with blood compatibility of biomedical materials and responsibility with intelligent behavior of adhesives suiting for both polar and non-polar substrates.

Key words Polymeric surface, Environmental responsibility, Superficial modification, Blood compatibility, Intelligent adhesive.