

不同极性微量选择性溶剂对聚合物膜 表面浸润性的控制

赵天艺^{1,2}, 张勇¹, 刘欢¹, 王树涛¹, 张志杰¹, 江雷¹

(1. 中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 通过在双亲性三嵌段共聚物(PEO-PDMS-PEO)的溶液中加入不同极性的微量选择性溶剂, 分别制得胶束和反胶束微粒, 不同组分的溶液涂膜后显示出明显的浸润性差异. 采用透射电镜、原子力显微镜和X射线光电子能谱分别对胶束和反胶束微粒在溶液中和成膜后的结构以及表面化学组成进行了表征, 结果表明, 不同选择性溶剂所形成的胶束和反胶束微粒的结构差异, 导致了涂膜的表面化学组成的不同, 最终影响其表面浸润性.

关键词 嵌段共聚物; 聚合物膜; 微量选择性溶剂; 浸润性控制

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)11-2301-05

近年来, 双亲性嵌段共聚物由于其自发形成不同形态的独特性质而引起人们的广泛关注^[1~2]. 人们通过不同的胶束化方法实现了对胶束形貌的控制, 得到了如球形、柱形、虫状和棒状等一系列胶束微粒^[3~6]. 这些具有特殊纳米和微米结构的微粒被用于药物运输等许多方面^[7~8], 然而其在浸润性领域的研究却并不多见. 最近, 徐坚研究组^[9]利用嵌段共聚物胶束化后提供的疏水性官能团和其独特的微尺度结构制备了一种超疏水表面, 拓展了两亲性嵌段共聚物的应用范围, 但并未体现出嵌段共聚物的双亲性对固体表面浸润性的控制. 近年来, 表面浸润性可控材料在自清洁、微流体、药物释放、药物传输、仿生、纳米粒子模板和组织工程等领域都有很高的应用价值, 已经成为一个十分重要的研究方向^[10~16], 其中, 通过温度、光、电、磁场等外界环境的调控, 来实现表面浸润性在亲水和疏水之间的转换, 已成为目前的研究重点^[17~21]. Minko等^[22]利用聚合物接枝技术制备了一种具有二级自调节结构的聚合物膜, 通过该聚合物膜在不同溶剂浸泡过程中的相分离性质以及由此导致的聚合物膜表面化学组成的变化, 实现了浸润性的溶剂响应性. 然而, 以往这些依赖外界环境的根本性改变对浸润性进行调节的手段, 灵敏度不高, 又浪费大量的药品和资源. 本文通过添加不同极性微量选择性溶剂(体积分数为0.1%), 使两亲性嵌段共聚物在溶液中发生不同效果的相分离, 得到胶束和反胶束微粒, 涂膜后得到了浸润性完全相反的表面. 水接触角(CA)测量结果表明, 胶束和反胶束溶液在平滑基底上的涂膜分别体现出亲水和疏水的性质, 其CA相差45°, 在粗糙基底上涂膜, 浸润性差异被进一步放大, CA差值甚至大于100°. 这种新颖的微量溶剂控制浸润性的方法, 有望开启浸润性调控领域的新篇章, 并可在药物检测等领域有重要应用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚氧乙烯₁₀-聚二甲基硅氧烷₁₃₅-聚氧乙烯₁₀ (HO—(C₂H₄O)—[(CH₃)₂SiO]₁₃₅—(C₂H₄O)₁₀—OH, PEO-b-PDMS-b-PEO) ($M_w = 17886$, $M_n = 10840$), 具体的合成方法可参考文献[23,24]. 丙酮, 分析纯, 北京化工厂; 去离子水, Milli-Q academic (Millipore 0.22 μm) 超纯水, 美国 Millipore 公司; 正己烷, 分

收稿日期: 2009-03-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20571077)资助.

联系人简介: 张志杰, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事含硅聚合物新材料的研究. E-mail: zhangzj@iccas.ac.cn

江雷, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事仿生纳米材料研究. E-mail: jianglei@iccas.ac.cn

析纯, 北京化工厂; 日本 JEOL 公司 JSM-6700 场发射扫描电子显微镜 (FESEM). 德国 Dataphysics 公司 OCA20 接触角测定仪. 每滴水用量 $2\ \mu\text{L}$, 每个聚合物膜取 5 个不同位置进行测量, 取平均值. ESCAL-ab 220i-XL 光电子能谱仪. 激光刻蚀系统, QuikLaze II (New Wave Research, USA), 所用激光波长和照射频率分别为 $532\ \text{nm}$ 和 $20\ \text{Hz}$, 由平滑硅片刻蚀而成的硅微米柱的宽、高和间距分别为 10 , 20 和 $10\ \mu\text{m}$.

1.2 实验过程

1.2.1 胶束溶液的配制 首先, 将嵌段共聚物溶于丙酮中, 充分搅拌 $12\ \text{h}$, 配成 $1\ \text{mg/mL}$ 的稀溶液; 然后加入体积分数为 0.1% 的丙酮去离子水作选择性溶剂, 并将混合溶液充分搅拌 $10\ \text{h}$, 得到稳定的胶束溶液. 将胶束溶液涂在干净的硅基底上并置于稳定的环境中 $2\ \text{h}$, 使溶剂挥发干燥, 就得到胶束覆盖的聚合物膜. 反胶束溶液和膜的制作过程与胶束类似, 但选择性溶剂为正己烷.

1.2.2 基底的处理 将硅基底分别在乙醇和丙酮溶液中超声 $5\ \text{min}$, 然后在硫酸和双氧水 (体积比 $3:1$) 的混合溶液中加热基底, 至不再有气泡产生, 用去离子水冲洗硅表面, 再用氮气吹干.

2 结果与讨论

2.1 胶束和反胶束微粒的形貌

图 1 为胶束和反胶束微粒在溶液中的透射电子显微镜 (TEM) 形貌图.

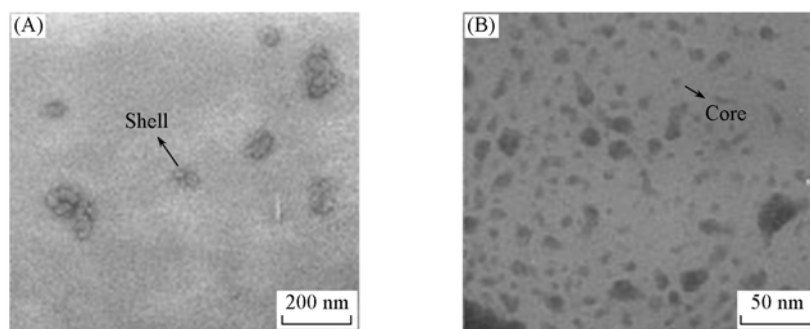


Fig. 1 TEM images of micelles (A) and reverse micelles (B)

为了更清晰地分辨出不同组成结构的微粒, 用体积分数 2% 的磷钨酸对溶液进行染色. 由于磷钨酸更易进入嵌段共聚物中的较软段进行染色, 使不同结构的微粒被染色区域不同, 从而区分微粒中的核壳结构^[25,26]. 与 PDMS 嵌段相比, PEO 嵌段更为柔软而易被染色, 在电镜照片中显示更深的颜色. 图 1 (A) 和 (B) 分别是胶束和反胶束微粒的形貌图, 可以看出, 不同组成结构的微粒染色的部位不同. 当极性选择性溶剂 (水) 加入到嵌段共聚物的溶液中, 亲水集团 PEO 嵌段向外伸展形成壳而疏水基团 PDMS 嵌段向内收缩成核, 这种胶束结构的 PEO 壳被磷钨酸染色后, 颜色加深, 使胶束结构呈现出图 1 (A) 中所示的环状阴影. 相反, 当非极性的正己烷作选择性溶剂时, PDMS 嵌段伸展成壳而 PEO 嵌段收缩成核, 染色后就形成图 1 (B) 中所示的实心阴影区域. 因此不同结构的胶束和反胶束微粒可通过在溶液中添加不同极性的选择性溶剂制得.

用含有胶束和反胶束微粒的溶液涂膜后得到了胶束和反胶束膜. 图 2 为原子力显微镜 (AFM) 表征的胶束和反胶束膜的表面形貌. 可以看出, 球形结构的胶束和反胶束微粒在涂膜后被很好地保留下来, 其直径分别约为 20 和 $40\ \text{nm}$. 然而, 胶束和反胶束涂层不是很均匀的单分散膜, 而有部分聚集,

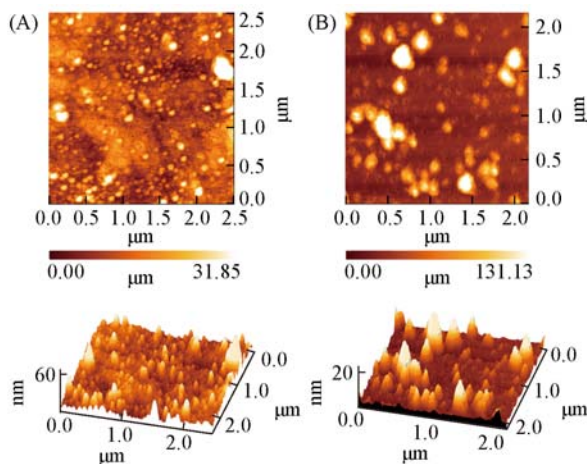


Fig. 2 AFM images of micelle film (A) and reverse micelle film (B)

使得胶束和反胶束的球形结构大小不均匀。

2.2 选择性溶剂调控的聚合物膜的浸润性

图3为不同聚合物溶液涂膜后的水接触角(CA)。用微量的正己烷作选择性溶剂得到的反胶束溶液涂于平滑硅基底上,其CA为 $(85.5 \pm 3.1)^\circ$ [图3(A)],呈现疏水性质;而用微量的水作选择性溶剂时,胶束膜在平滑基底上的CA为 $(39.5 \pm 5.2)^\circ$ [图3(C)],呈现亲水性。为了更好地比较,测量了未有加选择性溶剂的聚合物膜,发现其CA为 $(66.5 \pm 2.8)^\circ$ [图3(B)]。由于亲疏水的分界线约为 65° [27],因此单用丙酮作溶剂所得到的聚合物膜几乎介于亲水和疏水之间。通过在嵌段共聚物的溶液中添加微量不同极性的选择性溶剂可得到不同浸润性的聚合物表面。

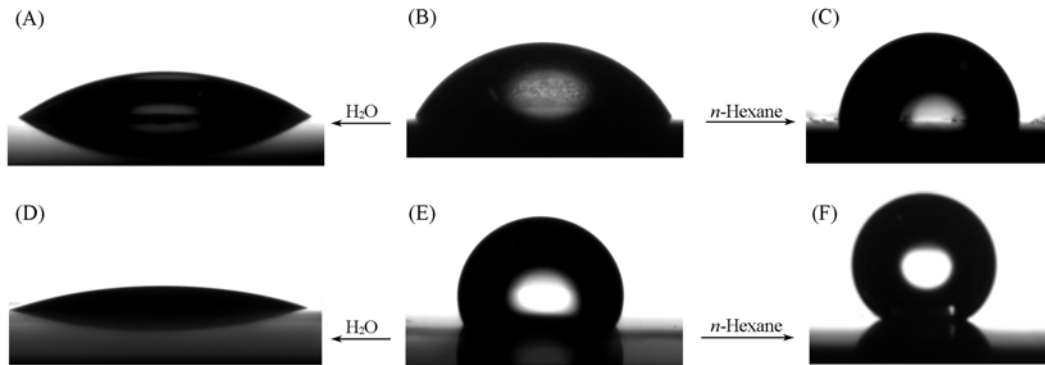


Fig. 3 CA values of polymer films on flat substrates using selective solvents

(A) 0.1% H₂O; (B) no selective solvent; (C) 0.1% *n*-hexane; (D) on rough substrates of 0.1% H₂O; (E) no selective solvent; (F) 0.1% *n*-hexane.

增加基底的粗糙度后,胶束和反胶束膜的CA分别为 $(28.7 \pm 5.0)^\circ$ [图3(F)]和 $(140.8 \pm 1.3)^\circ$ [图3(D)]。单用丙酮作溶剂的聚合物膜,在粗糙基底上的CA为 $(117 \pm 3.0)^\circ$ [图3(E)]。这是由于表面的粗糙度对浸润性有放大效应[28~30]。由Wenzel方程[31]可知,水接触角和表面粗糙度的关系可以用以下方程表示

$$\cos\theta' = r\cos\theta$$

式中, θ' 和 θ 分别表示在粗糙和平滑基底上的接触角, r 表示粗糙因子。由于表面粗糙度的引入, $r > 1$,所以 $\cos\theta'$ 总是比 $\cos\theta$ 大。即当亲水界面的粗糙度增加时,表面呈现更亲水状态;但疏水界面的粗糙度增加时,表面则呈现更疏水状态。

用激光刻蚀得到的阵列微米硅柱作基底时,不同溶剂的聚合物膜的浸润性被进一步放大。

为了进一步确定胶束和反胶束膜的稳定性,对新制备的聚合物膜在36 h之内每隔12 h测量一次接触角。发现其接触角变化不大,说明胶束膜和反胶束膜在该时间范围内的空气环境中可以较为稳定存在。

2.3 机理分析

胶束和反胶束在不同溶剂中的浸润性机理示意图如图4所示。

当三嵌段共聚物PEO-*b*-PDMS-*b*-PEO溶于共溶剂丙酮(浓度为0.1 mg/mL)中形成稀溶液时,共聚物以单分子链形式分散在溶液中。当加入极性溶剂水作选择性溶剂时,非极性链段PDMS向内成核,极性链段PEO向外成壳,形成了PDMS核PEO壳的胶束溶液,在基底上涂膜之后,胶束微粒形成一层均匀的膜,由于胶束壳由亲水的PEO嵌段组成,该表面呈现亲水性。同样,非极性的正己烷作选择性溶剂时,极性的PEO链段成核,非极性的PDMS链段成壳,形成了PEO核PDMS壳的反胶束溶液,涂膜之后,具有较低表面能的PDMS基团处于膜的表层,使反胶束膜呈现疏水性。

为了验证这个机理推测,采用变角X射线光电子能谱检测聚合物膜的表面化学组成(图5)。

从图1和图2可以看出,胶束和反胶束的直径分别约为20和40 nm,因此,选择检测角度为 30° ,检测深度 ≤ 5 nm,以尽可能保证检测到表面的化学组成。从图5可以看出2种表面的不同。反胶束由

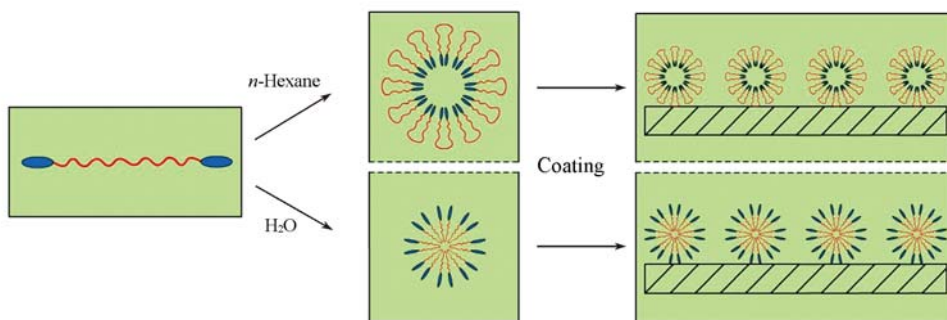


Fig. 4 Schematic diagram of the principle for controlling wettability with micelles and reverse micelles

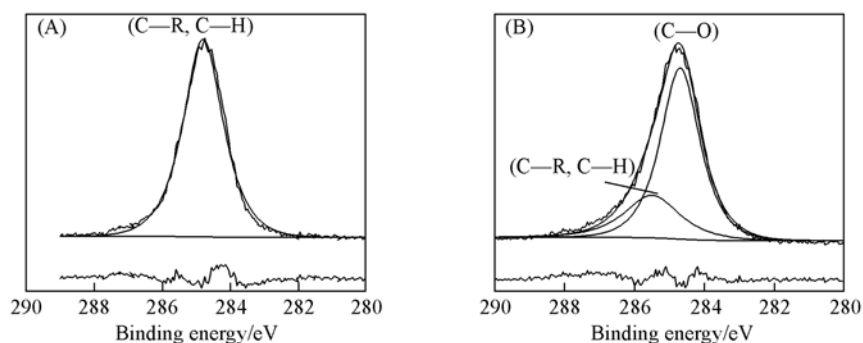


Fig. 5 C_{1s} XPS spectra of polymer films with 0.1% (volume fraction) *n*-hexane (A) and 0.1% H_2O as the selective solvent (B)

PDMS 壳和 PEO 核组成, 表面组成以 PDMS 嵌段居多, 所以典型的 C_{1s} 峰在 284.8 eV 处被检出, 说明表层的碳主要是由疏水基团 C—R 或 C—H 组成[图 5(A)]. 当胶束微粒覆盖基底表面时, PEO 壳暴露在表层, 使亲水性碳(C—O)的氧化峰被检测出[图 5(B)]. 因此由不同组分溶液涂成的聚合物膜的浸润性的差异, 主要是由于胶束和反胶束的表面化学组成不同所致, 而造成胶束和反胶束微粒形成的根本原因是加入了不同极性的选择性溶剂.

参 考 文 献

- [1] Won Y. Y., Davis H. D., Bates F. S. Science[J], 1999, **283**: 960—963
- [2] Messy J., Power K. N., Manners I., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 9533—9540
- [3] Zhang L., Eisenberg A. Science[J], 1995, **268**: 1728—1731
- [4] Yu K., Zhang L., Eisenberg A. Langmuir[J], 1996, **12**: 5980—5984
- [5] Raez J., Tomba J. P., Manners I., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 9546—9547
- [6] Mortense K., Pedersen J. S. Macromolecules[J], 1993, **26**: 805—812
- [7] Han J. T., Xu X. R., Cho K. Langmuir[J], 2005, **21**: 6662—6665
- [8] Krishnamoorthy S., Pugin R., Brugger J., *et al.* Langmuir[J], 2006, **22**: 3450—3452
- [9] Xie Q., Fan G., Zhao N., *et al.* Adv. Mater. [J], 2004, **16**: 1830—1833
- [10] Fujishima A., Rao T. N. Pure Appl. Chem. [J], 1998, **70**: 2177—2187
- [11] Förster S., Antonietti M. Adv. Mater. [J], 1998, **10**: 195—217
- [12] Chen G. H., Guan Z. B. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 2662—2663
- [13] Perkin K. K., Turner J. L., Wooley K. L., *et al.* Nano Lett. [J], 2005, **5**: 1457—1461
- [14] Hamley I. W. Nanotechnology[J], 2003, **14**: R29—R45
- [15] Zhang Q., Gupta S., Emrick T., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**: 3898—3899
- [16] Nowak A. P., Breedveld V., Pine D. J., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 15666—15670
- [17] Sun T. L., Wang G. J., Feng L., *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2004, **43**: 357—360
- [18] Feng X. J., Feng L., Jin M. H., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 62—63
- [19] Rosario R., Gust D., Garcia A. A., *et al.* J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**: 12640—12642
- [20] Chi Y. S., Lee J. K., Lee S. G., *et al.* Langmuir[J], 2004, **20**: 3024—3027

- [21] Hong X. , Gao X. , Jiang L. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 1478—1479
- [22] Minko S. , Müller M. , Motornov M. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 3896—3900
- [23] Zhang Y. , Zhang Z. , Wang Q. , *et al.* . J. Appl. Polym. Sci. [J], 2007, **103**: 611—617
- [24] Zhang Y. , Zhang Z. , Wang Q. , *et al.* . Macromol. Rapid Commun. [J], 2006, **27**: 1476—1482
- [25] Yashroy R. C. . J. Biosci. [J], 1990, **15**: 93—98
- [26] Sanyal A. , Mandal S. , Sastry M. . Adv. Funct. Mater. [J], 2005, **5**: 273—280
- [27] Vogler E. A. . Adv Colloid Interface Sci. [J], 1998, **74**: 69—117
- [28] Feng L. , Zhang Z. , Mai Z. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2004, **43**: 2012—2014
- [29] Nakajima A. , Fujishima A. , Hashimoto K. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 1999, **11**: 1365—1368
- [30] Shibuchi S. , Onda T. , Satoh N. , *et al.* . J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 19512—19617
- [31] Wenzel R. N. . Ind. Eng. Chem. [J], 1936, **28**: 988—994

Control of Large-scale Wettability Using Micro-amounts of Selective Solvents

ZHAO Tian-Yi^{1,2}, ZHANG Yong¹, LIU Huan¹, WANG Shu-Tao¹, ZHANG Zhi-Jie^{1*}, JIANG Lei^{1*}

(1. Center of Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract A simple approach was used to control the large-scale wettability of polymer-coated surfaces merely by adding micro-amounts of selective solvents of different polarity to tri-block copolymer solutions. An amphiphilic tri-block copolymer, poly(ethylene oxide)-poly(dimethylsiloxane)-poly(ethylene oxide) (PEO-PDMS-PEO), was used to form micelles and reverse micelles by adding micro-amounts of a selective solvent to the initial solution. The micellar and reverse micellar film coatings show different wettability from hydrophilic to hydrophobic, and even from superhydrophilic to superhydrophobic when micro-scale roughness is involved. The structures of the micelles and reverse micelles were studied by transmission electron microscopy and atomic force microscopy, and the surface chemical composition of the film coatings was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results reveal that the main cause of differences in wettability is the different surface chemical compositions induced by the different structures of micelles and reverse micelles.

Keywords Block copolymer; Polymer film; Micro-amount selective solvent; Control of wettability

(Ed. : D, Z)