doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.05.011

# PDMS-b-PS 防污涂层的表面结构及性能\*

# 张旭茗,李 莉,金 国,张 玉

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院,哈尔滨 150001)

**摘 要:**利用大分子引发聚合法制备出了 PDMS 摩尔含量分别为 32.1%,40.7%和 49.5%的 PDMS-b-PS 共聚物,利用旋转涂膜法制备了共聚物薄膜。研究了不同 PDMS含量下,3 种 PDMS-b-PS 共聚物膜的表面 形貌以及蛋白吸附性能。结果表明,所制备的 3 种 PDMS-b-PS 共聚物膜都呈现出良好的表面微相分离结 构,并且对牛血清白蛋白(BSA)的吸附量均很小,其中 PDMS含量为 40.7%的 PDMS-b-PS 共聚物膜表面结 构的粗糙度最大,对牛血清白蛋白的吸附量最小,为 13.2 μg/cm<sup>2</sup>。

关键词: PDMS-b-PS; 共聚物; 防污涂层; 微相分离结构; 蛋白吸附

**中图分类号:** TG174.46 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2012)05-0062-05

#### Surface Structure and Properties of PDMS-b-PS Antifouling Coatings

ZHANG Xu-ming, LI Li, JIN Guo, ZHANG Yu

(College of Material Science and Chemistry Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

**Abstract**: PDMS-b-PS copolymers with 32.1%, 40.7% and 49.5% PDMS contents were synthesized by macro initiator method, and the copolymer films were prepared by spin-casting method. Surface morphologies and protein absorption performance of PDMS-b-PS copolymer films were studied. The results illustrate that all the investigated copolymer films have micro-phase structures, and bovine serum albumin (BSA) is slightly absorbed on the film surface. Thereinto, the PDMS-b-PS copolymer film with 40.7% PDMS content has maximum surface roughness and minimum absorbed amount of BSA. The BSA absorbed amount is 13.2  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>.

Key words: PDMS-b-PS; copolymer; antifouling coating; micro-phase structure; protein absorption

# 0 引 言

海洋中生活着大量的"污损生物",这些生物 附着在船舶及其他海洋设施的表面,造成船舶速 度的降低,以及海洋设施的污蚀<sup>[1-4]</sup>。研制开发新 型环保的海洋防污技术,已经成为当前海洋防污 领域的研究热点,使仿生防污技术应运而生。仿 生学研究发现,一些海洋动物,由于体表存在微一 纳米结构,从而具有良好的自清洁功能<sup>[5-6]</sup>。另 外,对由两种或两种以上不相容的链段组成的共 聚物研究发现,表面自由能低的组分倾向于在表 面富集,同时由于各组分具有不同的溶解度参 数,相互之间不相容,从而使共聚物形成微米到 纳米的相区,也即微相分离结构<sup>[7-8]</sup>。具有微相分 离结构的防污涂层由于其良好的环境友好性能, 得到了广泛关注。

共聚物的防污性能很大程度上取决于其薄 膜的表面形貌。而决定其表面形貌的因素有很 多,例如组成、分子量及成膜条件等。其中共聚 物中各成分的含量是影响其表面形貌的一个重 要因素,研究不同成分含量下共聚物薄膜的表面 形貌及性能具有现实意义。

# 1 试 验

#### 1.1 主要原料

合成过程中所用的化学试剂主要有:上海四 里工贸有限公司生产的羟丙基双封端聚二甲基

收稿日期: 2012-07-02; 修回日期: 2012-09-04; 基金项目: \* 黑龙江省自然科学基金(E201105)

作者简介:张旭茗(1979-),女(汉),内蒙古赤峰人,讲师,博士;研究方向:防污涂层

网络出版日期: 2012-09-07 14:54; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120907.1454.003.html 引文格式: 张旭茗, 李莉, 金国, 等. PDMS-b-PS 防污涂层的表面结构及性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 62-66.

硅氧烷(PDMS),其分子量为2000g/mol;阿拉 丁化学试剂有限公司提供的苯乙烯(PS),其纯度 为AR级;上海晶纯试剂有限公司生产的4,4'-偶 氮-(4-氰基戊酸)(ACVA),其纯度为98%。

## 1.2 共聚物及涂层制备

首先利用羟丙基双封端的聚二甲基硅氧烷 和小分子偶氮引发剂 4,4'-偶氮-(4-氰基戊 酸),经酯化缩合反应制备聚二甲基硅氧烷的大 分子引发剂 MAI。然后以制备的 MAI 为引发 剂,在氮气环境下,于 75 ℃引发苯乙烯(PS)发生 聚合反应,12 h 后得到聚二甲基硅氧烷/聚苯乙 烯溶液。经循环沉淀、过滤、真空干燥,最终得到 颗粒状的白色 PDMS-b-PS 嵌段共聚物。

利用旋转涂膜方法制备共聚物膜,具体方法 为:将浓度为 0.025 g/ml 的 PDMS-b-PS 共聚 物溶液,于室温条件下利用 650MZ-23N/LITE 型旋转涂膜仪(迈可技术有限公司)在硅片上进 行涂膜,其中转速为 4 000 r/s,旋转时间 30 s,并 将薄膜进行真空干燥处理。

#### 1.3 共聚物的结构表征

利用 AVANCE - 500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 仪器公司),对共聚物进行氢谱核磁结构 表征,其中以四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代氯 仿(CDCl<sub>3</sub>)为溶剂。<sup>1</sup>H-NMR 累计强度测试的松 弛延迟时间为 1 s,<sup>1</sup>H-NMR 平均响应次数 16次。

#### 1.4 共聚物膜的表面形貌及性能测试

利用 AJ-Ⅲa 原子力显微镜,在室温条件下采 用轻敲模式对共聚物薄膜表面形貌进行观察。探 针为 SPI3800 型 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,扫描区域为 2 μm×2 μm。 采用爱建纳米扫描探测显微分析软件对图像进 行分析处理。样品表面的粗糙度由参数 RMS(试 验测定的均方根粗糙度)表示。

利用 Data Physics OCA200 型高速视频光学 接触角测量仪,对共聚物薄膜接触角进行测量, 测试液体为去离子水,注射针中液体的注射速度 为2 μL/min,待水滴稳定 15 s 后再进行读数。 对同一个样品表面进行 3 次不同点的测试,取平 均值得到样品接触角。

选用牛血清白蛋白(BSA)作为测试模型,通过 测试蛋白质的粘附能力来考察共聚物膜的防污能 力。在进行蛋白吸附测试时,首先选择1 cm× 1 cm的共聚物膜,并对其进行酒精消毒,再利用磷酸缓冲液浸泡,使其表面润湿,然后注入浓度为 0.5 mg/mL的牛血清白蛋白磷酸缓冲液3 mL, 在 37 ℃下进行吸附试验。待吸附试验完成后, 取出薄膜样品,利用 UV-2550 型紫外-可见光分 光光度计,测定各样品培养液中剩余牛血清白蛋 白在 280 nm 处的紫外吸光度,对照测试绘制的 标准曲线,计算出样品的蛋白吸附量。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 共聚物的结构

为验证嵌段共聚物的结构,对不同组分的嵌 段共聚物进行了氢谱核磁测试,测试结果见图 1。



图 1 PDMS-b-PS 嵌段共聚物的<sup>1</sup>H-NMR 图谱 Fig. 1 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PDMS-b-PS copolymers

比较各氢核磁谱可知,各嵌段共聚物中氢质 子峰的化学位移完全相同,但质子峰的面积不同, 这说明嵌段共聚物中 PDMS 和 PS 所占的比例不 同。其中化学位移为 0.08 ppm 处的质子峰为 PDMS 链段的 Si-CH<sub>3</sub> 氢质子峰信号<sup>[9-10]</sup>,1.5 ppm 和 1.9 ppm 处的质子峰分别对应于聚苯乙烯链段 中次甲基和亚甲基的化学位移<sup>[11-12]</sup>,6.5 ppm 和 7.0 ppm 处的质子峰为苯环特征峰。这些表明利 用大分子引发剂成功的制备了 PDMS-b-PS 共聚 物。通过计算比较氢核磁谱中-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-和苯 环中氢质子峰的积分面积,可以计算出 3 种共聚物 中 PDMS 含量分别为 32.1%,40.7%和 49.5%。

#### 2.2 共聚物膜的表面结构

在嵌段共聚物中不同链段具有不同的表面 自由能,在同一种溶液中的溶解能力也不同。同

差异。

时,聚合物与基底及空气之间存在不同的相互作用,这些因素均影响旋转涂膜过程中,溶剂快速 蒸发成膜而形成的相分离过程。

图 2 为不同组成的 PDMS-b-PS 共聚物在 硅片上成膜的二维及三维 AFM 图。由图 2 可 知:嵌段共聚物膜表面存在微相分离结构。由于 PDMS-b-PS 共聚物中 PDMS 和 PS 链段在同一 溶剂中的溶解度不同,在 AFM 图中表现为不同 高度的微相分离表面形态。而且共聚物中 PS 含 量不同时,相区的尺寸和形状都有不同程度的



(a1)(a2) 32.1% (b1)(b2) 40.7% (c1)(c2) 49.5%
图 2 不同 PDMS 含量下 PDMS-b-PS 共聚物膜的二维及三维 AFM 图
Fig. 2 2D and 3D AFM images of PDMS-b-PS copolymer films with different PDMS contents

研究表明低溶解度参数的相首先在表面形

成突起,而溶解性好的相仍含有溶剂,溶剂缓慢

挥发后形成凹坑<sup>[13]</sup>。文中在旋转涂膜过程中选

用甲苯做溶剂,而甲苯相对于 PS 链段是良溶剂,

所以 PDMS 相沉积在 PS 相上。因而,在原子力

形貌图中 PDMS 相位于较高处,对应于较亮的区

域;PS相位于较低处,对应于较暗的区域。从图

2 中可以看出 PDMS 为连续相,随着 PDMS 含量

的增加,PDMS 在表面的分布越来越多。PDMS

含量为 32.1%,40.7%和 49.5%时,对应的 PDMS相区的平均尺寸分别为40 nm,50 nm 及 100 nm 左右,其平均表面粗糙度值分别为 6.536 nm,7.436 nm 及 4.831 nm。

#### 2.3 共聚物膜的水接触角及蛋白吸附性能

共聚物膜与水之间接触角的大小可以表征 材料表面的亲疏水性,一般认为接触角小于 90° 的材料为亲水性材料,接触角大于 90°的材料为 疏水性材料。为适应海洋应用环境,希望所制备 的涂层具有疏水性。此外,嵌段共聚物是由疏水 性不同的两组分 PS 和 PDMS 构成的,因此聚合 物的水接触角必将随着组分的变化具有一定的 变化,所以对 PDMS-b-PS 共聚物薄膜进行了水 接触角测试,其结果见表 1。

# 表 1 不同 PDMS 含量下 PDMS-b-PS 共聚物膜的蛋白吸 附量,水接触角及粗糙度值

Table 1 The protein absorbance, water contact angle and roughness of PDMS-b-PS copolymer films with different PDMS contents

PDMS contents/%	BSA	Water	RMS
	absorbancy/	contact angle	value/
	$(\mu g. \text{ cm}^{-2})$	θ/(°)	(nm)
32.1	23.1	103.5	6.536
40.7	13.2	104.3	7.436
49.5	15.4	106.7	4.831

由表1可知,3种组分下 PDMS-b-PS 共聚 物膜均具有疏水性。并且其水接触角主要受共 聚物中成分含量的影响,随着疏水性较强的 PDMS链段的增加,其共聚物膜的水接触角也呈 增加趋势。

有研究表明,生物的污损是从蛋白质及多糖 等的粘附开始的<sup>[14]</sup>,所以可以利用蛋白在表面的 吸附量,定性的考察聚合物膜防污性能。采用牛血 清白蛋白作为测试模型,对合成的 PDMS-b-PS 共聚物薄膜进行蛋白质吸附性能测试,从而考察 其防污性能。具体方法是首先通过测试不同浓 度溶液的吸光度,来拟合标准曲线。图 3 拟合出 了相关系数为 0.9895 的标准曲线,其标准曲线 函数为:

 $y = 1.14619x - 0.0789 \tag{1}$ 

式中,x----牛血清白蛋白溶液的紫外吸光度,Abs

y----牛血清白蛋白溶液的浓度,mg/mL

然后将吸附后溶液的吸光度与图 3 中标准 曲线对比,获得吸附后溶液的浓度,再根据吸附 前后溶液浓度差值,计算出蛋白吸附量,其值亦 列于表 1。



图 3 牛血清白蛋白浓度与吸光度的拟合曲线 Fig. 3 The fitting curve of concentration to absorbancy of BSA

与所加入的牛血清蛋白量相比,3种 PDMS 含量下的共聚物膜表面所吸附的牛血清蛋白量 均比较少,这表明 PDMS-b-PS 共聚物膜具有很 好的抑制蛋白质吸附性能。嵌段共聚物薄膜表 面的牛血清白蛋白吸附性能与其粗糙度和疏水 性有关联。一般认为表面粗糙度越大,并且水接 触角越小时,共聚物膜表面具有更低的蛋白吸附 量。PDMS 含量为 32.1% 的共聚物膜与 PDMS 含量为49.5%的共聚物膜相比,虽然具有较大的 粗糙度(见2.2节),但蛋白吸附量较多;同时, PDMS 含量为 32.1% 的共聚物膜与 PDMS 含量 为 40.7% 的共聚物膜相比,虽然水接触角较小, 但具有较大的蛋白吸附量。这与文献[15]报道 的结果是一致的,只有相区具有一定的尺寸时才 能最有效地抑制蛋白质吸附。由表1可知,当 PDMS含量为40.7%时,其共聚物膜表面具有最 小的蛋白吸附量,此时 PDMS 相区为 50 nm,并 且共聚物膜具有最大的粗糙度 7.436 nm。

## 3 结 论

(1)利用大分子引发聚合法制备出了 PDMS 含量分别为 32.1%,40.7%和 49.5%的 PDMS-b-PS 共聚物,并利用旋转涂膜方法制备了共聚物薄膜。 (2) AFM 观察发现,3 种共聚物膜均具有微相分离结构。其中 PDMS 为连续的突起相,并且随着 PDMS 含量的增加而增加。当 PDMS 含量 分别为 32.1%,40.7%和 49.5%时,PDMS 相区的平均尺寸为 40 nm,50 nm 及 100 nm 左右。

(3)3种共聚物膜均具有疏水性,以及较好的抗蛋白吸附能力,其中 PDMS 含量为 40.7%的共聚物膜抗蛋白吸附能力最强。

# 参考文献

- [1] Yebra D M, Kiil S, Johansen K D. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 50(2): 75-104.
- [2] Dineshram R, Subasri R, Somaraju K R C. Biofouling studies on nanoparticles - based metal Oxide Coatings on Glass Coupons Exposed to marine environment [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, 74(1): 75 -83.
- [3] 于良民.环境友好型丙烯酸树脂的合成及其在海洋防污涂 料中的应用研究[D].中国海洋大学,2004.
- Xin Xiuqiang, Wang Yanmei, Liu Wei. Synthesis of zwitterionic block copolymers via RAFT polymerization [J].
  European Polymer Journal. 2005, 41(7): 1539-1545.
- [5] 金晓鸿.海洋污损生物防除技术和发展(Ⅱ)-各种海洋设施的防污[J].材料开发与应用,2005,20(6):44-46.
- [6] 邵静静, 蔺存国, 张金伟, 等. 鲨鱼皮仿生防污研究 [J]. 涂料工业, 2008, 38(10): 39-42.
- [7] Huang Ching I, Yu Hsu Tung. Microphase separation and molecular conformation of AB<sub>2</sub> miktoarm star coplymers by diddipative particle dynamics [J]. Polymer, 2007, 48(15): 4537-4546.
- [8] Guo Xin Dong, Jeremy Pang Kern Tan, Zhang Li Juan, et al. Phase behavior study of paclitaxel loaded amphiphilic copolymer in two solvents by didipative particle dynamics simu-

lations [J]. Chemical Physics Letters. 2009, 473(4/5/6): 336-342.

- [9] Marko Bertmer, Mingfei Wang, Dan E Demco, et al. Segmental mobility in short-chain grafted-PDMS by homoand heteronuclear residual dipolar couplings [J]. Solid StateNuclear Magnetic Resonance, 2006, 30(4): 45-54.
- [10] Dong Li Ming, Liao Gong Xiong, Wang Ming Jing, et al. Synthesis and characterization of poly (phthalazinone ether nitrile) (PPEN) - polydimethyl siloxane (PDMS) block copolymers [J]. Chinese Chemical Letters, 2008, 19(2): 230-232.
- [11] Su Bitao, Ma Zhanying, Min Shixiong, et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>/PS complex nanoparticles [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 458(1/2): 44-47.
- [12] I S Elashmawi, N A. Hakeem, E. M. Abdelrazek. Spectroscopic and thermal studies of PS/PVAc blends [J]. Physica B: Condensed Matter, 2008, 403(19/20):3547 -3552.
- [13] Rosmont A, Leclère Ph, Doneux C, et al. Microphase separation at the surface of block copolymers, as studied with atomic force microscopy [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2000, 19(4): 381-395.
- [14] J H Kim, S C Kim. PEO-grafting on PU/PS IPNs for enhanced blood compatibility - effect of pendant length and grafting density [J]. Biomaterials, 2002, 23(9): 2015 -2025.
- [15] Huang Shih Liang, Chao Min Shium, Ruoh Chyu Ruaan, et al. Microphase separated structure and protein adsorption of polyurethanes with butadiene soft segment [J]. European Polymer Journal, 2000, 36(2): 285-294.

作者地址:哈尔滨市南岗区南通大街 145 号 150001 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院 Tel: (0451) 8251 8173 E-mail: jollyer@163.com