

http://pmse.scu.edu.cn

用于离子选择性电极的增塑剂/ 聚氯乙烯复合膜的表面润湿行为

吕桂芳¹, 伍林¹, 石从云¹, 李昊¹, 陆自鹏¹, 杜晨飞¹, 周波¹, 王小龙²

(1. 武汉科技大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430081; 2. 深圳市希莱恒医用电子有限公司, 广东 深圳 518107)

摘要:以聚氯乙烯(PVC)为成膜基体材料,邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻硝基苯辛基醚(*o*-NPOE)及癸二酸二辛酯(DOS)为增塑剂制备复合膜,增塑剂与PVC质量比范围为1.0~3.0,与前人制备离子选择性电极膜中增塑剂/PVC质量比范围相近。通过接触角随时间变化研究了增塑剂用量和分子结构对膜表面结构和润湿性的影响。结果表明,复合膜表面接触角随时间的变化与体系中烷基链的偏转有关。质量比为1.5~3.0的DOP/PVC复合膜和质量比为1.0~3.0的DBP/PVC复合膜有陡降发生,且增塑剂含量越多,陡降发生得越早;不同质量比的*o*-NPOE/PVC和DOS/PVC复合膜中增塑剂分子很快发生了偏转,初始接触角与平衡接触角相差不大,60 s内减小2°左右。平衡接触角与增塑剂分子中非极性的脂肪碳原子数和极性基团个数的比值(A_p/P_o)有关。增塑剂与PVC质量比为1.5~3.0时,DOP/PVC,*o*-NPOE/PVC和DOS/PVC体系 A_p/P_o 相等,平衡接触角基本接近,为88.0°;DBP/PVC体系 A_p/P_o 比前面三者小,平衡接触角小,仅有79.0°。

关键词:增塑剂;聚氯乙烯复合膜;表面接触角;时间变化

中图分类号:TB383.2 文献标识码:A 文章编号:1000-7555(2025)02-0126-08

离子选择性电极(ISE)是一种根据膜电位变化来检测样品中待测离子浓度或活度的电化学传感器^[1],其中聚合物膜离子选择性电极已被用于上百种分析物的检测^[2],聚合物敏感膜是聚合物膜离子选择性电极的核心组成部分^[3]。在电极工作过程中,聚合物敏感膜表面与含有离子的水溶液接触并与其中的离子相互作用,敏感膜的表面结构和性质会影响液滴在膜表面的润湿和流动形态,影响水溶液中的离子与敏感物质络合和解吸过程^[4],从而影响电极的灵敏度、数据稳定性等。

接触角是目前测试聚合物表面结构及其变化最有效、最敏感的方法之一^[5,6],通过对接触角进行研究可获得聚合物表面相互作用的许多信息。王新平等^[7]发现液滴与聚合物表面接触一段时间后聚合物表面接触角明显减小,是液体接触固体后,为了降低

体系界面能,聚合物中的亲水性组分移动到聚合物表面造成的。李晓明等^[8]发现聚丙烯中空纤维膜的接触角随着接触时间的延长而减小,是由于液滴与膜样品表面接触后,液滴在固液气三相界面扩散并与高分子材料进行分子重构导致的。Crowe-Willoughby等^[9]发现,硅氧烷基聚合物材料的接触角急剧下降是由于材料暴露于空气中时,分子中烷基占据材料/空气界面,而羧基位于表面下方,将材料暴露于水中时表面会发生重排,使羧基位于表面上。Ruckenstein等^[10]发现,含有不同量亲水基团的聚四氟乙烯(Teflon)表面与水接触后接触角会逐渐降低到不同平衡值,而不含亲水基团的Teflon表面则没有变化,说明聚合物表面亲水基团的重构是接触角下降的主要原因。

聚氯乙烯(PVC)因其良好的力学性能和化学稳

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0030

收稿日期:2024-02-01

通讯联系人:石从云,主要从事离子选择性电极(电化学)等研究,E-mail: 1623832904@qq.com

定性常被用于制作聚合物敏感膜^[11,12],制作PVC聚合物敏感膜需要加入增塑剂,用于改善敏感膜的弹性及溶解离子载体及其络合物等的能力^[13]。增塑剂和PVC是聚合物敏感膜中含量最大的2种组分,且增塑剂的含量往往大于PVC含量^[14]。离子载体和离子交换剂也是聚合物敏感膜的组成成分,但两者的含量很少,一般为敏感膜总质量的1%。为研究方便,本文使用增塑剂和PVC这2种物质制备复合膜。用于制备PVC复合膜的常用增塑剂主要有邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻硝基苯辛基醚(o-NPOE)和癸二酸二辛酯(DOS)等,这4种增塑剂分子结构中均含有烷基链和极性基团,其中烷基链数量和极性基团的类型、数量不一样。增塑剂种类及用量的不同会使得增塑剂分子与PVC链在敏感膜表面的排列及相互作用发生变化,从而影响敏感膜与含有离子的液体及离子与敏感物质的相互作用。据此,本文通过接触角分析了不同增塑剂/PVC复合膜表面分子间相互作用情况和润湿程度,为提高聚合物敏感膜的灵敏度、寿命等相关性能提供了思路。

1 实验部分

1.1 原料与设备

聚氯乙烯:试剂级(K-value 72-71),上海麦克林生化科技有限公司;邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻硝基苯辛基醚(o-NPOE)、癸二酸二辛酯(DOS):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;4',4''(5'')-二叔丁基二苯并-18-冠-6:≥98%,上海毕臣生化科技有限公司;四氢呋喃(THF):HPLC级,上海麦克林生化科技有限公司。

接触角测量仪:型号JC2000C1,上海中晨数字技术设备有限公司;电解质分析仪:型号EA2000,深圳市希莱恒医用电子有限公司。

1.2 复合膜的制备

称取2 g PVC固体粉末,向其中加入50 mL四氢呋喃溶液,置于磁力搅拌器上搅拌48 h,使其完全溶解。然后分别将不同质量的DOP, DBP, o-NPOE及DOS溶于5 mL完全溶解的PVC的四氢呋喃溶液中,置于磁力搅拌器上搅拌4 h后倒入工装模具,在通风橱中自然挥发成膜,48 h后取出,然后置于样品盒中

放置48 h,再进行相关测试。

1.3 PVC复合膜表面接触角的时间依赖性

选取表面光滑的PVC复合膜,用接触角测量仪在室温(本数据获取时的温度为 (12 ± 1) °C)测量不同PVC复合膜表面(与空气接触面)接触角随时间的变化,测试时间为60 s,间隔时间为3 s,接触角可在计算机上直接读出,每片膜至少测量3个不同位置,测量结果取平均值。前人在制作聚合物敏感膜时,增塑剂与PVC的质量比为1.5~2.5之间^[15,16],故本文选取DOP, DBP, o-NPOE, DOS与PVC质量比1.0~3.0为研究范围,制备1.0, 1.5, 2.0, 2.5和3.0不同质量比的增塑剂/PVC复合膜。有文献提到,初始接触角是液滴接触时间为0(针离开液滴)时的接触角^[7],平衡接触角表示的是水滴与聚合物表面接触一段时间后接触角不再随时间变化达到的一个定值^[17]。由于在测试过程中将液滴滴下后需要人为调节基准线与固液界面平齐后开始测试,这个过程存在操作时间(大约1~2 s),难以准确获取0 s时的图像。本文从接触时间为3 s开始测试,为了方便描述,以3 s时的接触角为初始接触角,60 s时基本达到平衡,所以以60 s时的接触角为平衡接触角。

2 结果与讨论

为了更直观地表示和描述曲线中的一些特征数据以及方便实验数据误差的表示,将有陡降发生的复合膜的初始接触角、平衡接触角及发生陡降的时间数据和没有陡降发生的复合膜的初始接触角和平衡接触角数据列于表中。

2.1 增塑剂DOP用量对PVC复合膜表面接触角的影响

不同质量比的DOP/PVC复合膜表面(与空气接触面)接触角随时间变化的曲线如图1所示,初始接触角、平衡接触角及发生陡降时间数据如图1所示。

由图1和表1可以看出,使用DOP增塑剂时,5种质量比的DOP/PVC复合膜接触角都随接触时间增加而减小。DOP与PVC质量比1.0时没有陡降现象,而质量比为1.5, 2.0, 2.5, 3.0时有陡降现象,且DOP含量越多,发生陡降的时间越早。当DOP与PVC质量比由1.0增加到3.0,膜的初始接触角逐渐

增大。DOP与PVC质量比为1.0时的平衡接触角比其他几种质量比的平衡接触角大。

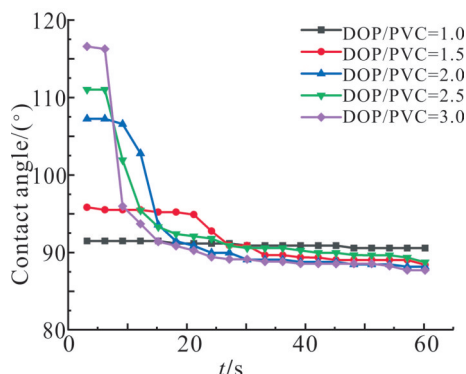


Fig. 1 Surface contact angle of DOP/PVC composite film vs. time with different mass ratios

王新平等^[7]对聚苯乙烯、聚丁二烯等共聚物表面接触角随时间变化进行研究时发现,液滴与聚合物表面接触一段时间后聚合物表面接触角明显减小,是由于体系为了降低界面能,聚合物中的亲水基团移动到聚合物表面造成的。本文中,DOP分子中有较长的非极性烷基链,在成膜过程中,为降低表面张力烷基链应该是尽可能朝向膜表面排列。水滴与膜表面接触后,膜表面烷基链发生偏转,即表面发生重排,烷基从材料/空气界面转向聚合物膜表面下方,极性的带有苯环的2个酯基转向表面,特别在增塑剂含量比较高(质量比为1.5,2.0,2.5和3.0)的复合膜中,这种重排现象更为明显,因为出现了接触角随时间呈现出大幅度减小的陡降现象。DOP与PVC质量比为1.0的复合膜接触角随时间变化略微减小,没有发现陡降现象,可能的原因是:质量比为1.0时,增塑剂含量比较少,PVC分子链间距离小,作用力大,DOP分子被较好地固定在PVC分子链之间,膜表面

烷基链难以偏转或移动,所以接触角随时间没有明显变化。随着DOP含量的增加,朝向膜表面的烷基链越来越多,疏水性越来越强,所以初始接触角越来越大,DOP/PVC质量比由1.0增加到3.0,初始接触角由91.9°增加到117.1°。另外,随增塑剂DOP含量增加,插入到PVC分子链之间的DOP分子增多,削弱了PVC分子链之间的吸引力,PVC链对DOP分子的固定作用减弱,虽然向上的烷基链增多,但是变得容易发生偏转,故而陡降的时间越来越早,而且陡降幅度越来越大。陡降后进入平衡状态,接触角略微下降,可能是由于水滴的进一步润湿作用。但质量比1.0的膜平衡接触角比其他4种膜大,是因为质量比1.0时,液滴与膜接触过程中,烷基链没有偏转(或偏转不大),而高比例增塑剂的膜烷基链则有明显偏转和移动情况。

2.2 增塑剂DBP用量对PVC复合膜表面接触角的影响

不同质量比的DBP/PVC复合膜表面(与空气接触面)接触角随时间变化的曲线如图2所示,初始接触角和平衡接触角数据如Tab. 2所示。

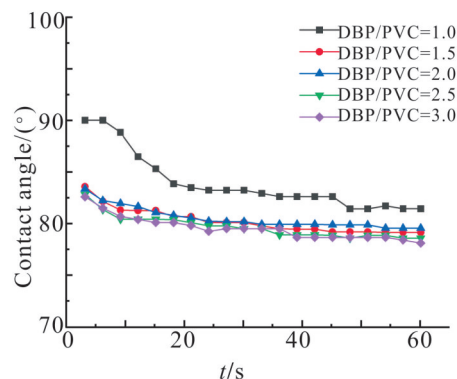


Fig. 2 Surface contact angle of DBP/PVC composite film vs. time with different mass ratios

Tab. 1 Initial contact angle, equilibrium contact angle and time of sharp fall of DOP/PVC composite films with different mass ratios

Mass ratio of DOP to PVC	Initial contact angle/(°)	Equilibrium contact angle/(°)	Time of sharp fall/s
1.0	91.9±3.5	90.6±2.5	No sharp drop
1.5	95.8±3.5	88.1±2.5	21.0±3.0
2.0	107.3±4.0	87.9±2.5	9.0±3.0
2.5	112.8±4.0	88.5±3.0	6.0±3.0
3.0	117.1±4.0	87.7±3.0	4.0±3.0

Tab. 2 Initial contact angle and equilibrium contact angle of DBP/PVC composite films with different mass ratios

Mass ratio of DBP to PVC	Initial contact angle /($^{\circ}$)	Equilibrium contact angle /($^{\circ}$)
1.0	90.0 \pm 2.0	81.4 \pm 2.0
1.5	83.6 \pm 2.0	79.1 \pm 2.0
2.0	83.4 \pm 2.5	79.6 \pm 1.5
2.5	82.8 \pm 2.5	78.6 \pm 1.5
3.0	82.6 \pm 3.0	78.1 \pm 1.5

由Fig.2和Tab. 2可以看出,使用DBP增塑剂时,5种质量比的DBP/PVC复合膜接触角随接触时间增加而减小,这与DOP复合膜相似。与DOP复合膜体系不同的是,在低增塑剂含量(DBP与PVC质量比为1.0)时,复合膜接触角有明显下降现象,而高增塑剂比例的复合膜(质量比为1.5,2.0,2.5和3.0)下降不明显。至于平衡接触角,DBP与PVC质量比为1.0的也比其他几种高增塑剂含量的复合膜大。

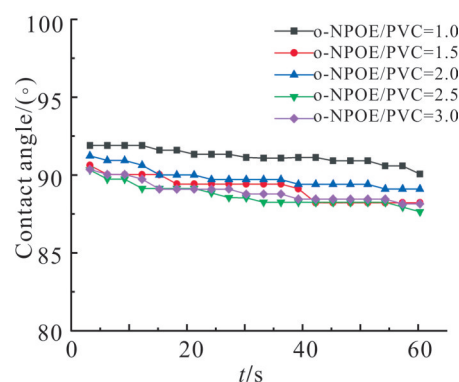
DBP与DOP结构相似,都是邻苯二甲酸酯类化合物,水滴与膜表面接触后,烷基链或多或少地偏转,各质量比的膜接触角随时间延长或多或少地减小。DBP与PVC质量比为1.0时有陡降现象的原因与高比例DOP复合膜中的陡降现象原因相同,这点不难理解,因为DBP/PVC质量比为1.0与DOP/PVC质量比1.5的复合膜中增塑剂与PVC的摩尔比大致相当,DOP复合膜在质量比为1.5时就有陡降现象,故而DBP/PVC复合膜质量比为1.0的膜也有陡降现象。而难以理解的是增塑剂DBP含量较高,即质量比为1.5,2.0,2.5和3.0时,接触角曲线中没有陡降。实际上在测量过程中这4种质量比的膜也有陡降现象发生,但发生的比较早(通过录视频截图可以得到陡降发生在3s以内),人工操作测量需要反应时间,难以获取陡降前的图像,所以DBP复合膜接触角随时间变化曲线是陡降发生之后的。出现这种现象可能是因为DBP分子比DOP分子小,烷基链短(4个碳),在混合体系中更容易运动,烷基链的偏转也容易,陡降的时间早。平衡状态中,质量比为1.0的膜的接触角明显比其他膜大,是因为质量比为1.0的膜表面烷基链比其他4种质量比的膜偏转移动的小。

在较高增塑剂比例(1.5~3.0)时,DBP复合膜平

衡接触角为79.0 $^{\circ}$ 左右,质量比为1.5~3.0的DOP/PVC复合膜平衡接触角为88.0 $^{\circ}$ 左右,前者明显小。这说明膜表面烷基受液滴的作用没有完全进入膜的本体,部分可能倾倒转移至膜平面,烷基链长的增塑剂由于非极性组分多,疏水性强,平衡接触角大,反之亦然。

2.3 增塑剂 o-NPOE 用量对 PVC 复合膜表面接触角的影响

不同质量比的 o-NPOE /PVC 复合膜表面(与空气接触面)接触角随时间变化的曲线如Fig.3所示,初始接触角和平衡接触角数据如Tab.3所示。

**Fig. 3 Surface contact angle of o-NPOE/PVC composite film vs. time with different mass ratios****Tab. 3 Initial contact angle and equilibrium contact angle of o-NPOE/PVC composite films with different mass ratios**

Mass ratio of o-NPOE to PVC	Initial contact angle /($^{\circ}$)	Equilibrium contact angle /($^{\circ}$)
1.0	91.9 \pm 1.5	90.0 \pm 2.5
1.5	90.6 \pm 1.5	88.2 \pm 2.0
2.0	91.2 \pm 2.0	88.9 \pm 2.0
2.5	90.3 \pm 2.5	87.6 \pm 1.5
3.0	90.3 \pm 2.5	88.1 \pm 1.5

由Fig.3和Tab.3可以看出,当使用o-NPOE增塑剂时,与DOP,DBP不同,5种o-NPOE/PVC质量比的复合膜接触角随接触时间增加基本没有变化,初始接触角与平衡接触角只相差2.0 $^{\circ}$ 左右。质量比为1.0的o-NPOE/PVC复合膜平衡接触角比其他几种膜的稍大,这与DOP,DBP复合膜情况相似。

在对o-NPOE/PVC复合膜接触角进行测试的过程中,没有观察到陡降现象的发生,笔者猜想有陡降发生,只是发生得很快而观察不到。原因在于,o-

NPOE分子中有一条非极性烷基链,烷基链也是尽可能向膜表面排列,如果没有陡降现象(烷基链没有偏转)的话,随着 α -NPOE含量的增加,膜表面疏水烷基链越来越多,接触角应该越来越大,但实际上接触角基本没有变化,且平衡后质量比小的膜接触角反而更大。增塑剂 α -NPOE, DOP, DBP等能在PVC中分散成膜,是因为增塑剂分子中的极性成分与PVC分子链的极性碳氯键相互吸引。邻苯二甲酸酯类增塑剂(DOP, DBP)分子的极性部分由1个苯环和2个酯基组成,苯环和酯基之间通过 π - π 共轭效应组成了具有刚性的大极性基团,而 α -NPOE的极性部分要小一些,由苯环与1个硝基组成。PVC分子链的极性碳氯键对邻苯二甲酸酯类的极性基团固定作用大,而对极性部分体积较小的 α -NPOE包裹固定作用小,这一点可以通过它们结构的量子化学计算结果看出。通过Gaussian 09 Revision C.01. 2010计算得出PVC分子链中相邻的C—Cl键分别处于链的两侧,处于同侧的2个相邻C—Cl键之间实际间隔了1个—CH₂—CHCl—CH₂—。同侧的2个相邻C—Cl键中带负电Cl原子之间距离约为0.503 nm,带负电的氯原子吸引邻苯二甲酸酯增塑剂(DOP或DBP)中2个C—O键中带正电C原子,这2个碳原子之间距离约为0.302 nm; PVC链中同侧的2个相邻C—Cl键带正电荷C原子之间距离为0.505 nm, DOP或DBP中与之作用的带负电的氧原子之间距离约为0.330 nm。因为这些距离是匹配的,邻苯二甲酸酯类增塑剂分子被2个相邻PVC链中相对的4个C—Cl键较好地包裹住(见Fig.4)。而 α -NPOE分子中极性部分的体积比邻苯二甲酸酯类增塑剂的极性部分小, PVC对其的包裹固定作用远不如后者,因而 α -NPOE分子容易发生偏转。所以 α -NPOE分子应该是很快发生了偏转随后稳定,在测试时间范围内不同质量比的 α -NPOE/PVC复合膜初始接触角与平衡接触角没有较大差异。

质量比为1.0的 α -NPOE复合膜平衡接触角(90.0°左右)比高质量比的膜(88.0°左右)稍大,可能是因为质量比为1.0时 α -NPOE分子偏转程度要小一些,膜表面疏水性稍强,接触角稍大。

α -NPOE分子只有1个烷基链,其含有8个碳, DOP有2条8个碳的烷基链, DBP有2条4个碳的烷

基链。DOP非极性烷基链组成多, α -NPOE烷基链碳数与DBP烷基链碳数相等,相对分子质量也差不多, α -NPOE复合膜理应与DBP复合膜平衡接触角差不多,而小于DOP复合膜。但笔者注意到,质量比为1.5~3.0的 α -NPOE膜的平衡接触角(88.0°左右)与DOP膜大小(88.0°左右)差不多,明显大于DBP复合膜的平衡接触角(79.0°左右),这表明平衡接触角的大小不仅取决于分子中的烷基链个数和烷基的碳数。当把烷基链中碳原子的数目总和与极性基团(酯基或硝基)的数目相除时发现,平衡接触角大小跟烷基总碳数与极性基团数目的比值相关,比值相等则接触角接近,这也似乎表明在平衡时,比值相等时分子链的偏转程度相似,在膜表面露出的非极性与极性部分的比例也相似,使其平衡接触角相近。

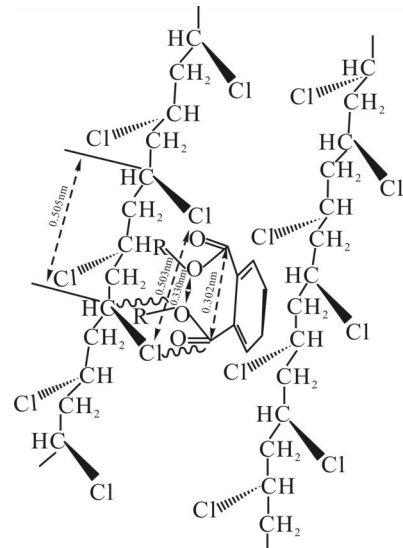


Fig. 4 Schematic diagram of molecular interaction between DOP and PVC

2.4 增塑剂DOS用量对PVC复合膜表面接触角的影响

不同质量比的DOS/PVC复合膜表面(与空气接触面)接触角随时间变化的曲线如Fig.5所示,初始接触角和平衡接触角数据如Tab.4所示。

由Fig.5和Tab.4可以看出,当使用DOS增塑剂时,5种质量比的DOS/PVC复合膜接触角随时间增加基本没有变化(60 s内下降不到2.0°),这与DOP, DBP不同,与 α -NPOE复合膜相似。膜表面初始接触角和平衡接触角没有很大差异。相同时间下,质量比为1.0的膜的接触角与其他几种膜的接触角也没有明显区别。

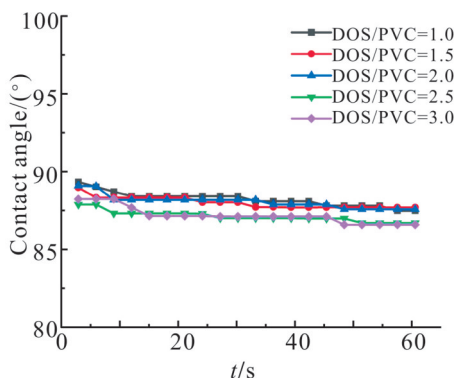


Fig. 5 Surface contact angle of DOS/PVC composite film vs. time with different mass ratios

Tab. 4 Initial contact angle and equilibrium contact angle of DOS/PVC composite films with different mass ratios

Mass ratio of DOS to PVC	Initial contact angle/(°)	Equilibrium contact angle/(°)
1.0	89.6±2.5	87.5±1.5
1.5	89.0±2.0	87.7±1.5
2.0	89.2±2.0	87.6±1.0
2.5	88.9±1.5	87.0±1.0
3.0	88.3±1.5	86.6±1.0

在测试DOS/PVC复合膜接触角时观察到了陡降现象发生,只是发生得很快,人工操作难以采集到陡降前的图像,这与o-NPOE膜是不一样的。出现这种现象可能的原因是,DOS分子可以看成中间带有2个极性酯基的柔性链,酯基容易与PVC大分子中的极性碳氯键相互作用,使DOS与PVC能较好互容,在成膜过程中烷基链也尽可能朝向膜表面排列,但酯基的体积远小于DOP中的极性基团邻苯二酯基,PVC中的碳氯键对其固定作用不如DOP牢固,水滴与膜表面接触,烷基链可以在很短的时间内发生偏转。随着接触时间的继续延长,接触角略微有下降趋势,这可能是由于水滴在膜表面的进一步润湿作

用导致的。DOS的平衡接触角与高质量比的DOP复合膜、o-NPOE复合膜的相近,不考虑DOS分子中2个酯基之间的碳链部分,只考虑DOS分子中烷基(异辛基)的话,则烷基总碳数除以极性基团(酯基)数目的数值与前两者是相等的,再次说明平衡接触角跟增塑剂分子中烷基链含碳数目与极性基团数目的比值相关。

通过敏感膜表面的初始接触角、平衡接触角以及液滴在膜表面不同时间的润湿情况来了解敏感膜表面基团排列的情况,从而更好地理解电极工作时敏感物质与离子的吸附和解吸过程,以便提高电极性能。在电极中,敏感膜的一面长期与内充液接触,被内充液完全浸润,膜的平衡接触角代表了该面的润湿程度,润湿平衡时膜表面基团的排列状态和增塑剂受PVC分子链的固定作用影响着敏感物质与离子的作用,从而影响膜表面的电势,也影响膜的寿命;膜的另一面与待测溶液接触,但膜与待测溶液接触时间较短,一般在几秒内,此时膜表面分子基团排列和润湿程度可以通过初始接触角反映。在作者进行的样本浓度检测中,CV值越小,相同敏感膜制作的不同电极之间电压差的差值越小,稳定性越好。因此,作者选择质量比为2.0的PVC敏感膜制成电极(每种膜制作3个电极)在电解质分析仪上进行了离子浓度检测,结果见Tab.5。

由Tab.5可以看到,以o-NPOE为增塑剂的电极低标CV值最小,高标也较小,3组电压差数值比较接近,而以DBP和DOP为增塑剂时,低、高标CV值较大,电压差也有很大差距,而以DOS为增塑剂时,高标CV值虽然很小,但其3组电压差相差较大,所以以o-NPOE为增塑剂的敏感膜测试样本浓度数据的重复性要比其他几种增塑剂的敏感膜好,与几种膜

Tab. 5 CV value and difference in voltage of ion detection by four sensitive membrane electrodes

Data type	DBP/PVC film	DOP/PVC film	o-NPOE/PVC film	DOS/PVC film
Low-standard CV/%	3.24	1.74	1.23	1.85
High-standard CV/%	2.98	1.54	0.41	0.19
Voltage difference-1	59.50	30.01	80.62	52.83
Voltage difference-2	58.92	66.99	79.32	58.24
Voltage difference-3	12.36	55.62	75.01	30.87

的接触角变化情况有一定关联。DOS/PVC的接触角随时间也基本没有变化,但是由于DOS与PVC之间的相容性不好,其分子链是柔性链且分子极性较小,很可能与离子载体(冠醚)之间的溶解性不好,导致数据的稳定性较差。

3 结论

在DOP, DBP, *o*-NPOE和DOS几种增塑剂与PVC成膜过程中,为降低表面张力体系中的烷基链应该是尽可能向膜表面排列,水滴与膜表面接触后,增塑剂分子发生了不同程度的偏转,复合膜接触角发生不同程度的减小。邻苯二甲酸酯类增塑剂DOP与PVC形成的质量比为1.5~3.0的膜和DBP与PVC形成的质量比为1.0~3.0的膜有陡降发生,且增塑剂含量越多,陡降发生得越早;极性部分体积小的*o*-NPOE分子很快发生偏转,*o*-NPOE/PVC膜接触角基本没有变化;柔性链的DOS分子容易偏转,DOS/PVC膜初始接触角与平衡接触角相差不大。平衡接触角与增塑剂分子中非极性的脂肪碳原子数和极性基团个数的比值(A_p/P_o)有关。以*o*-NPOE为增塑剂的敏感膜测试样本浓度数据的稳定性比以DOP为增塑剂的敏感膜好,本文为后期研究提供了思路。

致谢:本工作的数值计算得到武汉科技大学高性能计算中心的支持。

参考文献:

- [1] Jadon N, Hosseinzadeh B, Kaya S I, *et al.* Emerging trends of ion-selective electrodes in pharmaceutical applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 488: 144204-144204.
- [2] Liu X, Zhang Q, Gao G. Solvent-resistant and nonswellable hydrogel conductor toward mechanical perception in diverse liquid media[J]. *ACS Nano*, 2020, 14: 13709-13717.
- [3] 刘凯凯. 基于单壁碳纳米管的高稳定性全固态电位型传感器[D]. 烟台: 烟台大学.
Liu K K. High-stability all-solid-state potentiometric sensor based on single-walled carbon nanotubes[D]. Yantai: Yantai University, 2020.
- [4] 范昊. 含乙烯基的酯类聚合物薄膜表面结构及形成机理的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
Fan H. Study on the surface structure and formation mechanism of vinyl-containing ester polymer films[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- [5] 叶非华. 膜式氧合器仿生聚合物涂层及CFD仿真模拟研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
Ye F H. Study on biomimetic polymer coating and CFD simulation of membrane oxygenator[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2020.
- [6] Kwok D Y, Neumann A W. Contact angle measurement and contact angle interpretation[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 81: 167-249.
- [7] 王新平, 陈志方, 沈之荃. 高分子表面动态行为与接触角时间依赖性[J]. *中国科学(B辑 化学)*, 2005, 35(1): 64-69.
Wang X P, Chen Z F, Shen Z Q. The dynamic behavior of polymer surface is dependent on contact angle time[J]. *Science in China (Series B Chemistry)*, 2005, 35(1): 64-69.
- [8] 李晓明, 吕经烈. 聚丙烯中空纤维膜疏水性测试方法研究[J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(2): 56-59.
Li X M, Lü J L. Study on test method of hydrophobic property of polypropylene hollow fiber membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(2): 56-59.
- [9] Crowe-Willoughby J A, Genzer J. Formation and properties of responsive siloxane-based polymeric surfaces with tunable surface reconstruction kinetics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 19: 460-469.
- [10] Ruckenstein E, Gourisankar S V. Surface restructuring of polymeric solids and its effect on the stability of the polymer-water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 109: 557-566.
- [11] 梅硕, 肖长发, 胡晓宇. 聚氯乙烯/无机粒子复合膜的结构与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(10): 60-63.
Mei S, Xiao C F, Hu X Y. Structure and properties of polyvinyl chloride/inorganic particle composite films [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(10): 60-63.
- [12] Gupta V K, Singh A K, Gupta B. A cerium(III) selective polyvinyl chloride membrane sensor based on a Schiff base complex of N,N'-bis[2-(salicylideneamino) ethyl]ethane-1,2-diamine[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 575: 198-204.
- [13] Bedlechowicz W, Maj-Zurawska M, Sokalski T, *et al.* Effect of a plasticizer on the detection limit of calcium-selective electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 537: 111-118.
- [14] Wagner-Wysiecka E, Szarmach M, Chojnacki J, *et al.* Cation

- sensing by diphenyl- azobenzocrowns [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 333: 220 - 232.
- [15] Zahran E M, New A, Gavalas V, *et al.* Polymeric plasticizer extends the lifetime of PVC-membrane ion-selective electrodes [J]. *Analyst*, 2014, 139: 757-763.
- [16] Tiufiakov N Y, Kalinichev A V, Rudenko I V, *et al.* pH-dependent distribution of the indicator dye tetrabromophenolphthalein ethyl ester between aqueous solution and plasticized polymeric phase: predicting the lifetime of ion-selective optical sensors[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2020, 37: 100295.
- [17] Shanahan M E R, Carré A. Viscoelastic dissipation in wetting and adhesion phenomena[J]. *Langmuir*, 1995, 11:1396-1402.

Surface Wetting Behavior of Plasticizer/Polyvinyl Chloride Composite Films for Ion-Selective Electrodes

Guifang Lü¹, Lin Wu¹, Congyun Shi¹, Hao Li¹, Zipeng Lu¹, Chenfei Du¹, Bo Zhou¹, Xiaolong Wang²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Shenzhen Xilaiheng Medical Electronics Co., Ltd, Shenzhen 518107, China)

ABSTRACT: The composite films were prepared by using polyvinyl chloride (PVC) as film-forming matrix, and dioctyl phthalate (DOP), dibutyl phthalate (DBP), o-nitrophenyl octyl ether (o-NPOE) and diisooctyl sebacate (DOS) as plasticizers. The mass ratio range of plasticizer and PVC is 1.0 ~ 3.0, which is similar to the mass ratio range of plasticizer/PVC in ion-selective electrode films prepared by predecessors. The influence of plasticizer dosage and molecular structure on the surface structure and wettability of the films was studied by the change of contact angle with time. The results show that the change of contact angle of the plasticizer/PVC composite films with time is related to the deflection of alkyl chain in the system. DOP/PVC composite films with mass ratio of 1.0~3.0 and DBP/PVC composite films with mass ratio of 1.0~3.0 have sharp drops, and the more plasticizer content is, the earlier the occurrence of the sharp drop phenomenon appears. The plasticizer molecules in o-NPOE/PVC and DOS/PVC composite films with different mass ratios are quickly deflecting, and the initial contact angle is not much different from the equilibrium contact angle, which decreases by about 2° within 60 s. The equilibrium contact angle is related to the ratio of the number of non-polar fatty carbon atoms to the number of polar groups (A_p/P_o) of the plasticizer molecules. When the mass ratio of plasticizer and PVC is 1.5~3.0, the A_p/P_o of DOP/PVC, o-NPOE/PVC and DOS/PVC are equal, and the equilibrium contact angle is basically close to 88°. The A_p/P_o of DBP/PVC system is smaller than of the previous three, and the equilibrium contact angle is small, only 79.0°.

Keywords: plasticizer; poly(vinyl chloride) composite film; surface contact angle; time variation