

聚丙烯表面接枝 PNIPAAm 膜 I. 光接枝反应和表面形态结构研究*

李 斌 陈文广 王晓工** 周其庠

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 以氧杂蒽酮或二苯甲酮为引发剂,通过紫外光引发表面接枝聚合的方法在聚丙烯薄膜表面引入了具有温度敏感特性的聚异丙基丙烯酸酰胺(PNIPAAm)接枝聚合物层.提高紫外光强度和接枝反应温度均有利于接枝率增大,而单体浓度对接枝率的影响存在最佳值,为 0.18 mol/L.在引发剂预浸渍引发接枝和休眠基引发接枝这两种方式中,后者能够实现更高的接枝率.红外光谱(FTR)、X 射线光电子能谱化学分析(ESCA)和扫描电子显微镜(SEM)等对接枝层组成的表征结果证实了接枝层的存在.在不同温度下,接枝膜的 FTIR 谱图中酰胺 I 带和酰胺 II 带特征吸收峰发生位移,表明它具有温度敏感特性.同时,SEM 研究发现由于接枝膜的温度敏感特性而导致的球状表面形态结构.

关键词 紫外光接枝,表面接枝聚合,异丙基丙烯酸酰胺,表面形态结构

随着聚合物材料研究的不断深入和用途的不断拓展,智能型聚合物材料越来越受到关注和重视.其中,基于异丙基丙烯酸酰胺(*N*-Isopropylacrylamide, NIPAAm)的温度敏感性材料尤为引人注目.由于其水凝胶等在人体体温附近的外界温度的微小变化影响下可发生可逆相转变,作为生物医用材料具有巨大优势.从 20 世纪 70 年代至今,NIPAAm 均聚物及以其为主要共聚组分各种共聚物水凝胶在生物大分子分离、生物活性分子固定化、药物缓释体系和重金属离子富集等方面已得到深入的研究^[1~5].

但是,聚异丙基丙烯酸酰胺本身机械强度很差,尤其是在被水溶胀以后基本丧失自身支撑能力,因而在很大程度上限制了它的应用.为克服这一弱点,一种有效方法是将 NIPAAm 和其它共聚组分接枝在力学性能良好的聚合物基材上,形成功能性的表面膜.该方法能有效地综合基材和接枝膜两部分的特点,产生一系列具有温敏特性表面的新材料,因而是一种很有发展前景的技术手段.与这方面已经研究较多的辐射接枝相比,由紫外光引发的光接枝聚合反应可较严格地控制接枝反应在基材的表面进行,不会损坏基材的固有性能^[6~9].且紫外光源还具有价格低廉、操作简便的优势.因此这一方法具有很大的发展潜力.但有关紫外光引发的光接枝反应规律和接枝膜的温敏机

理等目前还缺乏系统研究的报道.

在本文中,我们以高压汞灯为紫外光源,在聚丙烯薄膜上接枝 PNIPAAm,研究了不同反应条件对接枝反应的影响,并通过 ESCA 和 FTIR 等手段证明了接枝层的存在.通过 SEM 考察了接枝膜的表面形态结构及其随温度的变化.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

丙烯酸(AA),北京益利精细化学品有限责任公司,化学纯,减压蒸馏提纯.*N,N'*-亚甲基双丙烯酸酰胺(MBAAm),北京双旋微生物培养基制品厂,化学纯,乙醇重结晶.氧杂蒽酮(Xanthone-9-one, XT),Kanto Chemical Co, Inc,直接使用.二苯甲酮(Benzophenone, BP),中国医药(集团)上海化学试剂公司,化学纯,乙醇重结晶两次.丙酮,天津化学试剂公司,分析纯.2-丁酮,天津市化学试剂一厂,分析纯.异丙基丙烯酸酰胺,自制.PP 膜,厚 0.04 mm,北京市塑料公司.

1.2 通过氧杂蒽酮预浸渍方式制备 PNIPAAm 接枝膜

将待接枝的 PP 膜浸泡于 XT 与聚醋酸乙烯酯(PVAc)的丙酮溶液(XT, 0.3 wt%; PVAc, 0.5 wt%)中,经一定时间后取出,干燥备用.

表面光接枝反应在带石英窗口的光反应器中

* 2002-01-17 收稿,2002-04-02 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59925309);** 通讯联系人

进行.将上述预浸渍膜置于 NIPAAm 或 NIPAAm 与 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAAm)混合单体水溶液中,通氮 10 min 后,开启紫外光源(1 kW 高压汞灯,北京市电光源研究所),照射一定时间.反应后的膜以清水洗净后置于去离子水中搅拌 12 h,再用丙酮抽提 12 h 以充分除去均聚物.烘干,称重.

1.3 通过休眠基方式制备 PNIPAAm 接枝膜

在两片待接枝的 PP 膜中间,注入适量的丙烯酸(AA)和二苯甲酮的丙酮溶液(AA, 2 mol/L; BP, 0.2 mol/L),压紧并置于紫外灯下照射一定时间后,两片膜适度粘连,小心分开,以丙酮漂洗除去粘在膜上的聚丙烯酸均聚物,于室温下晾干待用.在聚合物膜上接枝的丙烯酸量非常少,不能通过称重方式测出.

将上述预接枝膜置于设定浓度的 NIPAAm 水溶液中,通氮 10 min 后,开启紫外光源,氮气保护下紫外光照射一定时间.反应后的膜以清水洗净后置于去离子水中搅拌 12 h,再用丙酮抽提 12 h,以充分除去均聚物.烘干,称重.

1.4 接枝膜的表征

接枝率(Grafting yield, GY)由下式计算:

$$GY = (W_1 - W_0) / S (\text{mg/cm}^2)$$

其中 W_0 、 W_1 和 S 分别为接枝反应前后 PP 膜的重量以及接枝前膜面积.

接枝膜表面的 X 射线光电子能谱化学分析在 PHI5300 ESCA/610 SAM 仪器上进行.FTIR 分析由 Nicolet Magna-IR 560 红外光谱仪完成.通过 Hitachi SEM450 扫描电子显微镜观察样品的表面和断面形态结构.

2 结果与讨论

2.1 PNIPAAm 接枝膜的制备

通常,光接枝反应可以将待接枝聚合物膜置于含有单体和引发剂的溶液中,经光照直接进行.但是,这种方式会引发相当程度的均聚反应,尤其在单体聚合活性和单体浓度较高的情形下,均聚物大量产生,不仅消耗单体,还在已接枝聚合物膜上紧密附着,阻碍接枝反应的进一步进行.NIPAAm 是一种聚合活性很高的单体,为了尽量抑制均聚反应的发生,我们在实验中摒弃这种方式,而采用引发剂预浸渍引发接枝和休眠基引发接枝两种方式.

2.1.1 紫外光强度对接枝率的影响 图 1 表

示在 NIPAAm 浓度为 0.18 mol/L、MBAAm 为 NIPAAm 重量的 5% (定义 MBAAm 浓度为 5 wt%,下同)的溶液中,在 60℃ 下不同光照强度时的接枝率.由图 1 可见,接枝时间相同时,接枝率随紫外光强的增大迅速提高.

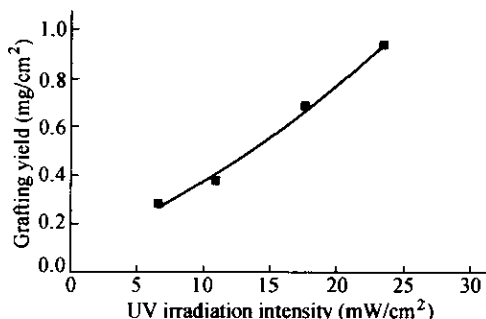


Fig. 1 The relationship between grafting yield and UV intensity

NIPAAm: 0.18 mol/L, MBAAm: 5 wt%; 60℃; UV irradiation time: 20 min

2.1.2 接枝反应温度对接枝率的影响 随反应体系温度的提高,单体的聚合活性和引发剂的光还原速率均增大,对接枝反应的速度产生非常明显的影响.图 2 显示了不同温度下接枝反应的动力学曲线,在一定范围内,提高温度可明显增加接枝率.

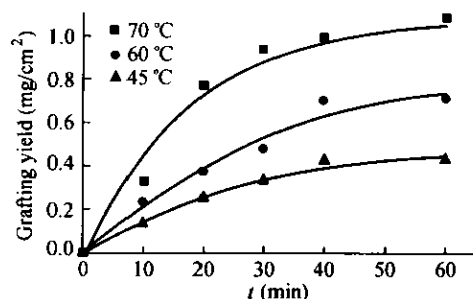


Fig. 2 The relationships between grafting yield and irradiation time at different temperatures

NIPAAm: 0.18 mol/L; MBAAm: 5 wt%; UV intensity: 10.8 mW/cm²

2.1.3 单体浓度对接枝率的影响 增大 NIPAAm 浓度可以在一定程度上提高接枝率,但是,浓度有一个最佳值(图 3),超过这个浓度,接枝率反而下降.这是因为随着单体浓度增大,由扩散入溶液中的半频那醇自由基引发的均聚反应以及 NIPAAm 在较高温度下由紫外光直接引发的自聚反应都加剧,生成的均聚物一方面沉积附着于

接枝膜上,另一方面在 60°C 的反应温度下,在溶液中的 PNIPAAm 均聚物以凝胶微粒的形式悬浮于整个反应介质中,引起强烈的光散射作用,造成实际照射到接枝膜表面的紫外光强度大大减弱,因而 NIPAAm 浓度过高时接枝率反而降低.实验表明,NIPAAm 浓度为 0.18 mol/L 是最佳的.类似地,MBAAm 含量的变化也会引起接枝率的差异,其最佳含量是 $5\text{ wt}\%$.

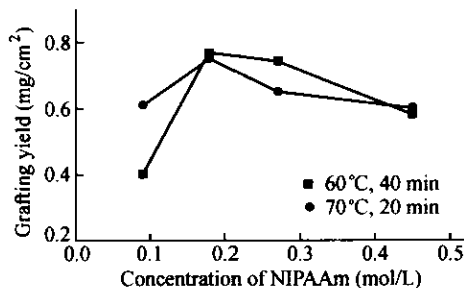


Fig. 3 The relationship between NIPAAm concentration and grafting yield

MBAAm: $5\text{ wt}\%$; UV intensity: 10.8 mW/cm^2

2.1.4 休眠基引发光接枝 在通过预浸渍引发剂的方式引发接枝聚合反应时,接枝引发点的数量在很大程度上受引发剂向膜材表面的渗透扩散控制,从而不利于实现较高的接枝率.近年来 Yang 等发展了一种通过休眠基方式引发单体在有机膜上接枝聚合的技术^[10],其基本原理是首先通过紫外光直接照射薄层高浓光接枝单体(如 AA)及引发剂(如 BP)溶液,迅速在膜上引入一层短链接枝层,其链端由 PAA 链增长自由基与 BP 光还原产物半频那醇自由基偶合而成.在适当的紫外光强或温度下,链端的化学键可再度均裂而重新生成具有引发活性的表面自由基,从而引发其它单体的接枝反应.相比之下,这种方式可以在第一步含休眠基膜的制备过程中,通过调节溶液 AA 和 BP 的浓度来改变接枝点的数量,在膜表面引入比预浸渍引发接枝方式更多的引发点,从而提高接枝率.不同 UV 照射时间对由休眠基引发接枝反应的接枝率的影响如图 4 所示.作为对比,同样条件下由 BP 预浸渍方式引发接枝的实验结果也一同列出.非常明显,由休眠基方式引发接枝反应的接枝率较高.

2.2 PNIPAAm 接枝膜的 ESCA 分析

图 5 为光接枝前后 PP 膜的 XPS 谱图.与未接枝 PP 膜相比,接枝 NIPAAm 后膜的 XPS 谱图上出

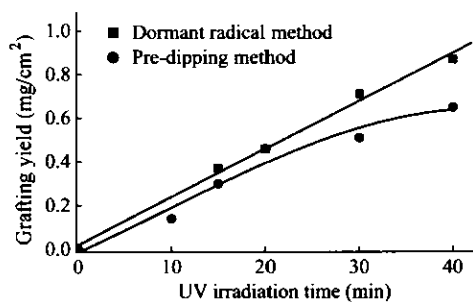


Fig. 4 The influences of UV irradiation times on the grafting yields for pre-dipping and dormant radical photografting methods

NIPAAm: 0.18 mol/L ; UV intensity: 17.6 mW/cm^2 ; UV irradiation time: 15 min

现了 533 eV 处的峰,为 O_{1s} 的电子结合能,并在 401 eV 处出现对应于 N_{1s} 电子结合能的峰.这是 PP 膜上存在 NIPAAm 聚合物的直接证据,从而证明 NIPAAm 确已接枝于 PP 膜上.

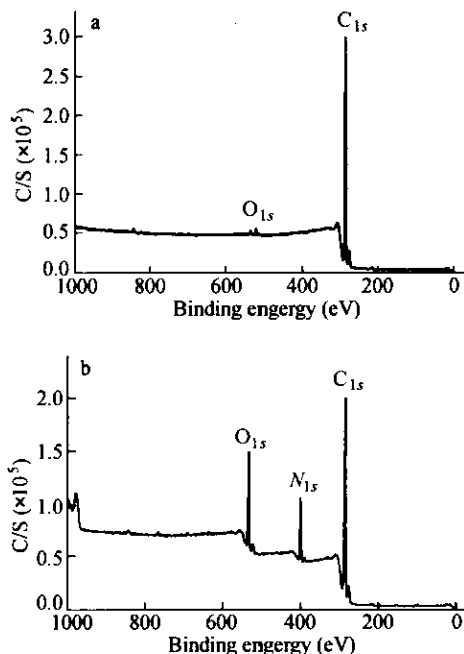


Fig. 5 The ESCA spectra of PP film and photografted PP films

(a) PP film; (b) NIPAAm grafted film ($\text{GY} = 0.29\text{ mg/cm}^2$, MBAAm $10.0\text{ wt}\%$)

2.3 PNIPAAm 接枝膜的 FTIR 表征

图 6 中图线 a ~ f 分别表示具有不同接枝率非交联型(即接枝层不含 MBAAm 组分)PNIPAAm 接枝膜的 FTIR 谱图,可以看出,接枝膜的谱图上出现了 $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 处的 N—H 收缩振动吸收峰,

在 $1645 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1537 \sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ 附近分别出现了酰胺 I 带和酰胺 II 带的特征吸收峰,并且它们的强度均随接枝率的提高而同比增大,这是接枝层存在的另一个直接证据.交联型(即接枝层包含 MBAAm 组分)接枝膜的 IR 谱图和非交联型接枝膜类似,并且 MBAAm 含量对其谱峰特征没有明显影响.

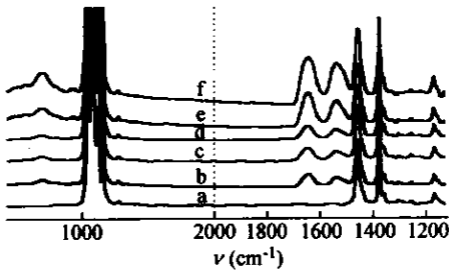


Fig. 6 FTIR spectra of photografted PP films
a) PP film; b) $GY = 0.15 \text{ mg/cm}^2$; c) $GY = 0.19 \text{ mg/cm}^2$; d) $GY = 0.27 \text{ mg/cm}^2$; e) $GY = 0.53 \text{ mg/cm}^2$; f) $GY = 1.16 \text{ mg/cm}^2$

对于温度敏感性聚合物 PNIPAAm,由于在最低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST)前后其分子链构象发生剧变,由无规线团变成球形聚集体,它在 $1650 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的酰胺 I 带和酰胺 II 带特征吸收峰都随之发生位移^[11-13].我们测定了不同温度下 NIPAAm 接枝膜的 FTIR 谱图,如图 7 所示.从图中可以看到,在室温下干燥的接枝膜的酰胺 II 带吸收峰位于

1540.9 cm^{-1} 处,与水接触后,由于水分子与 NIPAAm 接枝链的酰胺基团之间的氢键作用,该吸收峰向高波数方向移动,变为 1562.1 cm^{-1} .随着温度的升高,此吸收峰又逐渐回移,说明氢键数量在不断减少.在 1647.4 cm^{-1} 处的酰胺 I 带吸收峰则在接枝膜吸水后向低波数方向移动,升温则使其向高波数方向回移,但由于此峰受水在该区域较强吸收峰的干扰,峰形也发生很大变化.

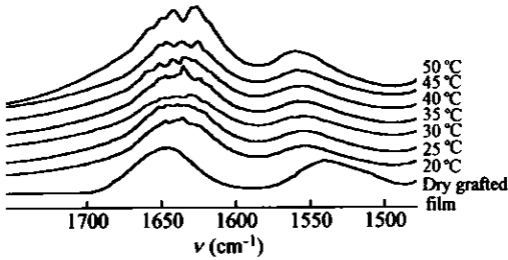


Fig. 7 FTIR spectra of photografted PP films measured at different temperatures
 $GY = 0.30 \text{ mg/cm}^2$

2.4 PNIPAAm 接枝膜的表面形态结构

图 8 是具有不同接枝率的 PNIPAAm 接枝膜的 SEM 照片.可以看出,接枝前 PP 膜表面平坦均一,而当其接枝 NIPAAm 单体后,膜表面变粗糙不平,并且接枝层呈现出球状表面形态结构.同样,对于非交联型和交联型、或不同交联成分含量的 PP 接枝膜而言,其表面形态结构并无显著差别.

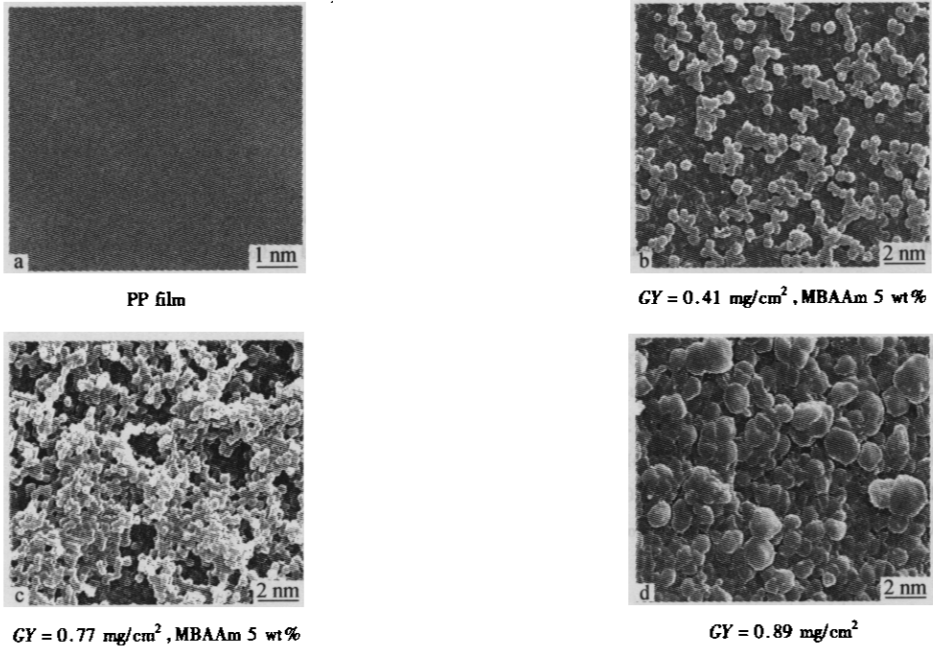


Fig. 8 SEM images of PP and photografted PP films

接枝膜这种特异性球状表面形态结构是由于 PNIPAAm 接枝层在温度高于或低于 LCST (约为 30 ~ 35 °C) 时表现出的疏水或亲水行为引起的^[1]. 在制备接枝膜时, 其干燥过程是在 60 ~ 70 °C 的烘箱中完成的. 因膜被干燥之前, 有一项在室温下去离子水中漂洗的操作, 在这一过程中, 由于水温处于 PNIPAAm 接枝层聚合物的 LCST 以下, PNIPAAm 分子链亲水, 接枝膜表面的接枝链处于自由舒展的状态, 分子链在膜表面呈无规分布. 当膜被置于

高于 LCST 的温度下进行干燥时, PNIPAAm 分子链变成疏水, 接枝链由于疏水作用互相聚集, 在宏观上就表现出如 SEM 所示的球状表面形态结构. 在膜干燥的过程中, 随着水分的蒸发, 接枝链在膜表面的这种形态结构也随之被冻结下来. 为了证实这种推测, 我们观察了在室温 (低于 LCST) 下真空干燥的接枝膜的表面形态结构, 如图 9 所示. 非常明显, 这种情况下接枝膜表面不存在上述规整的球状结构.

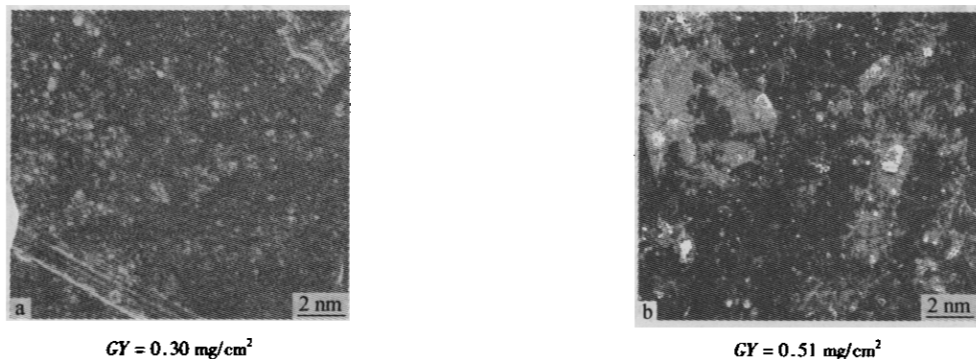


Fig. 9 SEM images of PNIPAAm grafted PP films obtained after vacuum drying at room temperature

综上所述, 在紫外光作用下, 通过引发剂预浸渍和休眠基引发接枝聚合反应等方式, 在聚丙烯膜上形成了 PNIPAAm 接枝聚合物层. 研究表明在氧杂蒽酮预浸渍引发接枝方式中, 紫外光强度和反应温度的提高有利于接枝率的增加, 而单体浓度对接枝率的影响存在一个最佳值. 利用红外光

谱和 X 射线光电子能谱化学分析等证实了接枝聚合物层的存在, 并通过扫描电子显微镜证明在聚丙烯膜表面形成了均匀的接枝层. 进一步研究发现, 由于接枝层在较高温度下的疏水性可导致球状表面形态结构的出现.

REFERENCES

- 1 Schild H G. *Prog Polym Sci*, 1992, 17: 163 ~ 249
- 2 Lin S Y, Chen K S, Liang R C. *Polymer*, 1999, 40: 6307 ~ 6312
- 3 Dong L C, Hoffman A S. *ACS Symp Ser*, 1986, 350: 236 ~ 264
- 4 Liu F, Liu F H, Zhuo R X, Peng Y, Deng Y Z, Zeng Y E. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 1995, 21: 257 ~ 264
- 5 Yi M (伊敏), Zhang J B (张剑波), Li J (李军), Wang W J (王维敬). *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 1999, 21: 15 ~ 20
- 6 Liang L, Shi M K, Viswanathan V V, Peurrung L M, Young J S. *Journal of Membrane Science*, 2000, 177: 97 ~ 108
- 7 Li J, Zhai M, Yi M. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, 55: 173 ~ 178
- 8 Liu J, Zhai M, Ha H. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, 55: 55 ~ 59
- 9 Shtanko N I, Kabanov V Y, Apel P Y, Yoshida M. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1999, 151: 416 ~ 422
- 10 Yang W, Ranby B. *Macromolecules*, 1996, 29: 3308 ~ 3310
- 11 Lin S Y, Chen K S, Liang R C. *Polymer*, 1999, 40: 2619 ~ 2624
- 12 Lin S Y, Chen K S, Liang R C. *Polymer*, 1999, 40: 6307 ~ 6312
- 13 Percec A, Zhu X X, Lafleur M. *J Polym Sci, Part B: Polym Physics*, 2000, 38: 907 ~ 915

PREPARATION AND SURFACE MORPHOLOGY OF PNIPAAm-GRAFTED LAYERS ON POLYPROPYLENE FILMS

LI Bin, CHEN Wenguang, WANG Xiaogong, ZHOU Qixiang

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract *N*-Isopropylacrylamide (NIPAAm) was introduced onto the surface of polypropylene (PP) films to form a layer of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) by UV-induced surface photograft polymerization reaction. Improvement on UV intensity and reaction temperature favored the increase of the grafting yield, yet it went through a maximum as monomer concentration was increased. Two photograft techniques, the xanthen-9-one pre-dipping method and dormant radical method, were tried and higher grafting yields were achieved by the latter. The existence of PNIPAAm grafted polymer layer was confirmed by FTIR, ESCA and SEM measurements. The acrylamide band I and II in FTIR spectra of the grafted polymer shifted as the temperature changed, which revealed the temperature sensitivity of the grafted films. Moreover, a special sphere-like surface morphology of the NIPAAm layers due to the temperature-responsive behaviors was observed by SEM.

Key words UV-Induced photografting, Surface graft polymerization, *N*-Isopropylacrylamide, Surface morphology