

表面温度敏感性聚酯薄膜的制备*

姜 彦** 梁 园 杜震宇 张洪文 张 嵘

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘 要 通过在聚酯(PET)薄膜表面固定原子转移自由基聚合(ATRP)的引发基团,继而引发接枝聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),制备表面具有温度敏感性的聚酯薄膜.利用 X 射线光电子能谱仪(XPS),衰减全反射傅立叶变换红外光谱仪(FTIR/ATR),扫描电子显微镜(SEM)对接枝改性前后 PET 薄膜的表面组成、结构和形貌进行分析与表征;利用接触角测试仪对比研究接枝改性前后 PET 薄膜的表面性能;研究数据表明,随着反应时间的延长,接枝到 PET 薄膜表面 PNIPAM 的量在增加.当接枝聚合反应时间为 16 h,接枝量达到 0.239 mg/cm².表明 SI-ATRP 具有一定的“活性”特征;接枝 PNIPAM 改性后的 PET 薄膜表现出对温度的刺激响应性.

关键词 聚酯,表面引发原子转移自由基聚合,功能化,温敏性

智能材料是一类新兴的功能高分子材料,由于其能感知外界环境的细微物理或化学变化(如温度、光、pH、应力和电磁场等),并能实时地作出响应,改变自身一种或多种性能参数,在物理结构和化学性质上作出期望的、能与变化后的环境相适应等特点,日益成为一种重要的功能高分子材料^[1-5].温敏性高分子材料是指对温度刺激具有响应性的智能高分子材料,作为典型的亦是目前研究最为广泛的温敏性聚合物-聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)其对温度的敏感响应性非常高,并且其低临界溶解温度(LCST)在 32 ℃左右,与人体体温相近,当调节聚合物骨架中的亲水或疏水组份及聚合物的分子量时,LCST 可以上升或下降^[6,7].PNIPAM 的这一特点使其在药物控制释放^[8],生物纯化分离^[9],固定化酶^[10]等生物医学领域具有广泛的开发应用前景.

通过物理或化学方法将 PNIPAM 固定在基材表面后,随着温度的改变,表面的许多性质(如浸润性、生物相容性和生物分子黏附性等)会发生响应性变化^[11,12].应用此特性,经 PNIPAM 修饰的材料表面已被用于组织工程、细胞、等领域^[13,14].本文通过表面引发原子转移自由基聚合将 PNIPAM 接枝到机械性能优良的聚酯薄膜表面上,可有效综合基材和功能性接枝聚合物层两部

分的优点,制备具有温敏特性表面的智能化 PET 薄膜,为制备新型生物材料如响应性过滤器、生物感知触头、缓释开关等提供新思路^[15].

1 实验部分

1.1 原料

PET 薄膜(厚度 75 μm 江苏裕兴薄膜科技股份有限公司),*N*-异丙基丙烯酰胺(97% 日本 TCI 公司)使用前经重结晶. CuCl(国药集团化学试剂有限公司,AR)使用前经重结晶.其它试剂无需提纯,直接使用.

1.2 PET 薄膜表面 ATRP 引发剂的固定

通过水解使 PET 薄膜表面水解氧化产生羧基基团,之后利用五氯化磷通过酰氯化反应将其变成酰氯基团.再通过胺基和酰氯基团的反应在表面上具有分支结构的二乙醇胺以获得较高密度的引发剂,最后通过薄膜表面的羟基与 2-溴代异丁酰溴反应,在表面固定上原子转移自由基聚合的引发剂^[16].

1.3 PET 薄膜表面接枝 PNIPAM

将两片称量好的 PET 薄膜引发剂、0.01 g 的 CuCl 和 3.0 g 单体 NIPAM,置于经干燥除氧并充满氩气的克氏瓶中,密封后抽真空通氩气,循环 3 次,再用注射器向反应瓶中依次注入 7 mL (V/V

* 2013-03-06 收稿,2013-05-31 修稿;国家自然科学基金(基金号 51203015)和国家自然科学基金专项基金(基金号 51243003)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail: yan_jiang_72@126.com

= 30/70) 丙酮/水混合溶剂, 25 μL 的三(*N,N*-二甲基氨基乙基)胺(Me_6TREN), 1 μL 的游离引发剂 2-溴代异丁酸乙酯. 将反应瓶置于 30 $^\circ\text{C}$ 恒温油浴中磁力搅拌下反应一定时间后, 将反应体系暴露于空气中终止聚合. 将接枝后的 PET 薄膜置于丙酮中超声波清洗 5 次, 真空干燥 24 h.

1.4 聚合物的表征与测试

采用 Nicolet Avatar 370 型衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)(美国 Thermo 公司, 分辨率为 4 cm^{-1}) 表征接枝改性前后 PET 薄膜表面的化学组成和结构; 利用 ESCALABMKLL 型 X 射线光电子能谱仪(英国 VG Co.) 表征接枝 PNIPAM 改性前后的 PET 薄膜的表面化学组成、含量以及化学结构; 采用 HARKE-CA 接触角测试仪, 测试接枝改性前后 PET 薄膜的浸润性; 采用 JSM-6510 型扫描电子显微镜观察接枝改性前后 PET 薄膜的表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 PET 薄膜引发剂的 XPS 表征

通过 SI-ATRP 在 PET 薄膜表面接枝聚合物的前提条件是要在其表面固定均匀且高密度的引发剂. 从聚酯薄膜引发剂的 Br3d 能谱^[16], 可以看出在 71 eV 处出现了 Br3d 的结合能峰, 证明聚酯薄膜表面接枝上了溴原子, 且通过对 PET 薄膜引发剂的 XPS 谱图上的峰进行拟合, 计算得到 Br 元素的百分含量为 0.4%, 即通过一系列的化学处理确实在聚酯薄膜表面固定上了 ATRP 引发剂.

2.2 接枝 PNIPAM 改性的 PET 薄膜的组成和结构表征

2.2.1 ATR/FTIR 表征

接枝 PNIPAM 改性前后 PET 薄膜的红外谱图如图 1 所示. 对比改性前后 PET 薄膜的红外谱图, 可以很明显的看出, 表面接枝 PNIPAM 后, PET 薄膜的红外谱图出现明显变化, 在 3500 ~ 3100 cm^{-1} 处出现的宽峰归属为仲酰胺 N—H 键的伸缩振动吸收峰, 1690 ~ 1630 cm^{-1} 处为仲酰胺基团 C—O 键的特征伸缩振动峰; 1550 cm^{-1} 处的吸收峰归属为仲酰胺基团 N—H 键的弯曲振动峰. 这些红外特征吸收峰的出现可以表明, 在 PET 薄膜表面成功接枝上了温敏性聚合物 PNIPAM.

2.2.2 XPS 表征

图 2 为接枝 PNIPAM 改性前后 PET 薄膜的

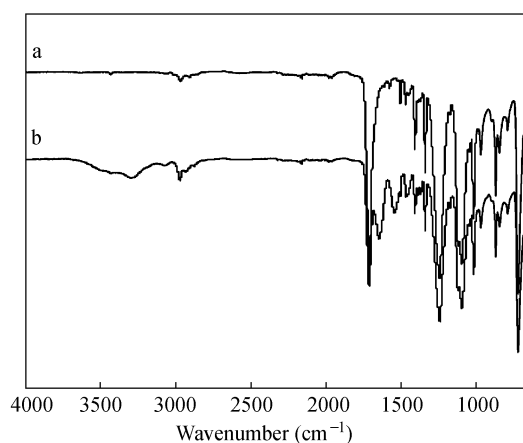


Fig. 1 FTIR/ATR spectra of (a) initiator-modified PET film and (b) PET film grafted by PNIPAM

Reaction temperature: 30 $^\circ\text{C}$; Reaction time: 16 h

XPS 全谱. 与 PET 薄膜引发剂的 XPS 全谱图 2 (a) 相比, 接枝 PNIPAM 后的 PET 薄膜在 400.1 eV 处出现 N1s 的特征结合能峰, 且由于 PNIPAM 分子链上带有异丙基基团, 向表面引入了大量的 C 原子, 改性后 PET 薄膜的 XPS 图 C1s 的峰面积与 O1s 的峰面积之比明显变大.

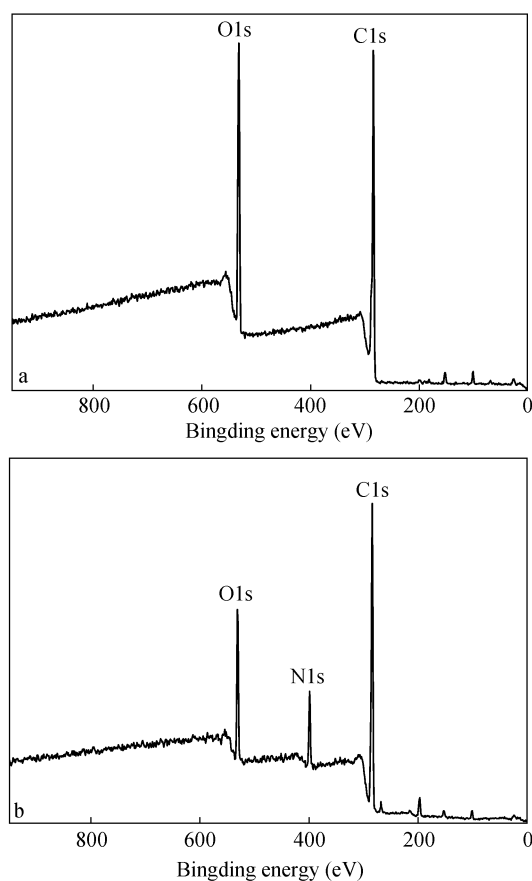


Fig. 2 Typical wide-scan XPS spectra of (a) initiator-modified PET film and (b) PET film grafted by PNIPAM

另外,对 PET 薄膜引发剂和接枝 PNIPAM 改性后的 PET 薄膜的 C1s 谱图进行拟合,均可拟合出 3 个代表不同 C 原子结合环境的峰,PET 薄膜引发剂中 284.5、286.2、288.6 eV 分别代表 C—C/C—H、C—O、O=C—O 中 C 原子的结合能峰;接枝 PNIPAM 改性的 PET 薄膜中 284.5、285.7、287.8 eV 分别代表 C—C/C—H、C—N、O=C—NH 中 C 原子的结合能峰.对比图 3(a)和 3(b)可以看出接枝 PNIPAM 改性后,PET 薄膜引发剂在 286.2 eV 和 288.6 eV 两处的峰完全消失,只出现了代表 PNIPAM 上不同碳结合环境的峰,这说明通过 ATRP 成功的在 PET 薄膜表面接枝上了高密度的 PNIPAM,将 PET 薄膜表面完全覆盖.

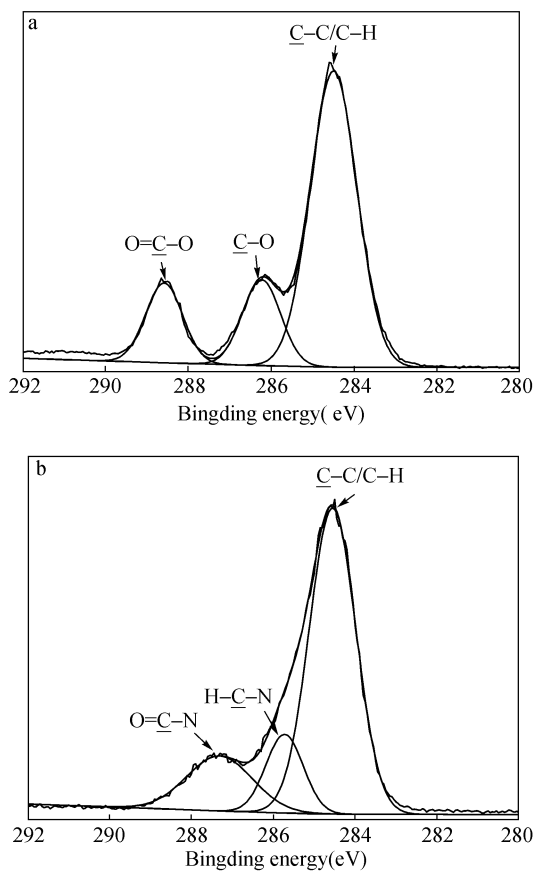


Fig. 3 XPS C1s core-level spectra of (a) initiator-modified PET film and (b) PET film grafted by PNIPAM

2.3 PET 薄膜表面接枝聚合反应特征

2.3.1 ATR-FTIR 分析

图4为不同反应时间下获得的PET-g-PNIPAM薄膜的红外谱图,从图中可以很明显的看出随着反应时间的增加,在 $3600 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 处的NIPAM结构单元中仲氨基的N—H键的伸缩振动峰; 2950 cm^{-1} 处甲基/亚甲基的吸收峰;

1690 ~ 1630 cm^{-1} 处的酰胺基的 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰; 以及在 1550 cm^{-1} 处的仲氨基的 $\text{N}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰均出现相对增强. 表明随反应时间的增加, 接枝到 PET 薄膜表面的 PNIPAM 的量增加, 即在 PET 薄膜表面进行的接枝 PNIPAM 的 SI-ATRP 反应具有“活性”特征.

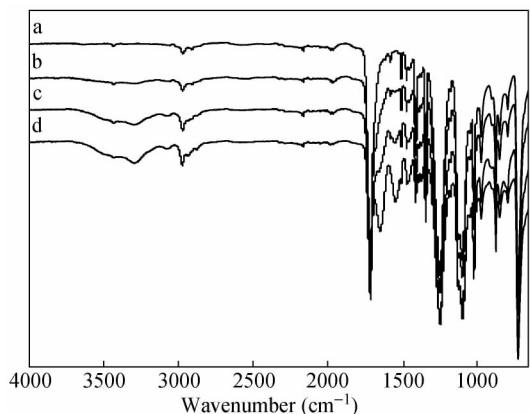


Fig. 4 FTIR ATR spectra of (a) initiator-modified PET film, (b) PET film grafted by PNIPAM for 6 h, (c) PET film grafted by PNIPAM for 10 h and (d) PET film grafted by PNIPAM for 16 h

2.3.2 接枝量分析

通过重量法,由公式(1)计算出聚酯薄膜表面接枝量 G .

$$G = (m_2 - m_1)/A \quad (1)$$

其中 m_1, m_2 为接枝前后 PET 薄膜的质量, mg; A 为 PET 的表面积, cm^2 .

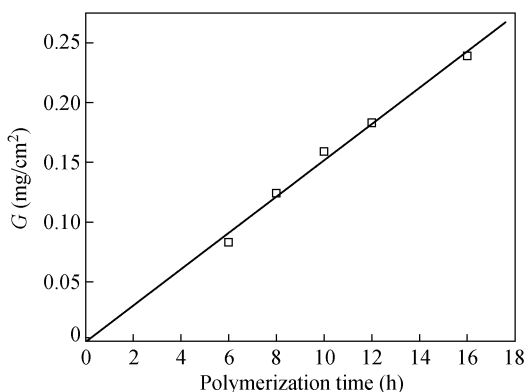


Fig. 5 Effect of the polymerization time on G of PET film grafted by PNIPAM

对接枝 PNIPAM 改性的 PET 薄膜的接枝量随着时间的变化作图,如图 5 所示. 聚合时间为 6 h 时,接枝 PNIPAM 聚合物修饰的 PET 薄膜接枝量为 0.083 mg/cm^2 ,聚合反应进行 16 h 后,PET 薄膜表面功能聚合物层的接枝量可达 0.239 mg/

cm^2 ,说明随着聚合时间的延长,接枝到 PET 薄膜表面的功能性聚合物的量在增加,由于 PET 薄膜表面固定的引发剂活性点的量是固定的,接枝量随聚合时间线性增大,就说明接枝上的聚合物的分子量随着聚合时间线性增大.这与红外数据分析是一致的,也进一步说明表面引发原子转移自由基聚合是一种活性的聚合方式.

2.4 SI-ATRP 接枝 PNIPAM 改性的 PET 薄膜的表面性能及形貌

2.4.1 接触角分析

利用哈科接触角测试仪,水为测试液体条件下,测得未经处理的纯 PET 薄膜接触角为 70.3° ,PET 薄膜引发剂的接触角为 68.7° .接枝 PNIPAM 改性的 PET 薄膜接触角下降,并且在不同温度下接触角有所不同呈现温敏性,如图 6 所示.

从图 6 可以看出,随着测试温度从 23°C 升高到 40°C ,接枝 PNIPAM 的 PET 薄膜水接触角不断增大,其中在 25°C 到 35°C 升温过程中变化幅度较为明显,约有 28° 左右的变化,而后逐渐达到平稳状态,表明经接枝 PNIPAM 修饰后的 PET 薄膜表现出了对温度的强烈刺激响应性.改性后的 PET 薄膜表面呈现出的浸润性的温度响应性是由于薄膜表面接枝上的 PNIPAM 分子链在水溶液中发生了相转变,主要驱动力是氢键效应和疏水效应.当温度低于最低临界转化温度(LCST)时,PNIPAM 分子链中的极性酰胺基团能和周围水分子形成分子间氢键,此时溶解度较高,大分子链周围的水分子将形成一种由氢键连接的、有序化程度高的溶剂化壳层,使分子链表现为一种伸展的线团结构,表面呈现亲水特性;当温度高于 LCST

时,由于高温破坏了水与酰胺基团之间的氢键,PNIPAM 分子中的非极性异丙基的疏水作用占主导,将结合的水分子排斥出去表现为相变,此时高分子链由松散的线团结构转变为紧密的胶粒状结构,从而产生温敏性^[8,17].

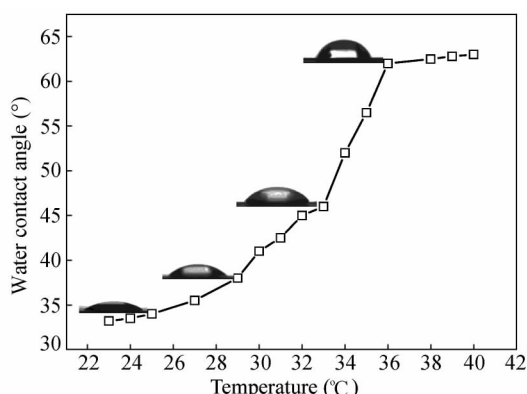


Fig. 6 Contact angle of PET films grafted by PNIPAM at different test temperature

Reaction temperature: 30°C ; Reaction time: 16 h

2.4.2 表面形貌分析

利用扫描电子显微镜(SEM)观察接枝 PNIPAM 改性前后 PET 薄膜表面的形貌,如图 7 所示.从图 7(a)可以看出,纯 PET 薄膜的表面较光滑,而接枝聚合物后 PET 薄膜的表面形貌发生了较大的改变,如图 7(b)所示.接枝 PNIPAM 改性后的薄膜表面出现许多起伏凹凸聚集体,均匀地分布在整個薄膜表面,即聚酯薄膜表面基本完全被目标接枝聚合物所覆盖,从而赋予聚酯薄膜表面功能性.通过表面引发原子转移自由基聚合在薄膜表面形成了均匀的功能性聚合物层.

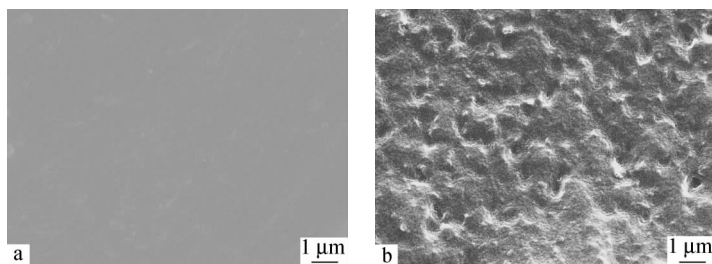


Fig. 7 SEM images of (a) pristine PET film and (b) PET film grafted by PNIPAM

3 结论

本文通过表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)在 PET 薄膜表面接枝温敏性聚合物 PNIPAM,制备功能性的 PET 薄膜.红外和 XPS 测试表明,在 PET 薄膜表面成功接枝上了目标聚合

物,且随着聚合时间的延长,接枝到表面的功能性聚合物的量在增大.接触角测试表明,接枝 PNIPAM 修饰后的薄膜表面对温度具有刺激响应性.扫描电子显微镜结果发现接枝改性后 PET 薄膜表面均匀地覆盖了一层目标聚合物.

REFERENCES

- 1 Li Shigeng(李世庚),Chen Li(陈莉),Yao Kangde(姚康德). Materials Review(材料导报),2005,19(5):65~69
- 2 Gil E S,Hudson S M. Prog Polym Sci,2004,29(12):1173~1222
- 3 Yuan Y,Yan N,Dyson P J. Inorg Chem,2011,50(21):11069~11074
- 4 Berryman O B,Sather A C,Lledo A,Rebek J. Angew Chem Int Ed,2011,50(40):9400~9403
- 5 Yao Fanglian(姚芳莲),Chen Wei(陈炜),Wang Hao(王浩),Zhou Yutao(周玉涛),Yao Kangde(姚康德). Chemistry(化学通报),2004,(9):661~666
- 6 Furyk S,Zhang Y J,Ortiz-Acosta D,Cremer P S,Berghreiter D E. J. Polym Sci,Part A:Polym Chem,2006,44(4):1492~1501
- 7 Kujawa P,Segui F,Shaban S,Diab C,Okada Y,Tanaka F,Winnik F M. Macromolecules,2006,39(1):341~348
- 8 Vasani R B,McInnes S J P,Cole M A,MdJani A M,Ellis A V,Voelcker N H. Langmuir,2011,(27):7843~7853
- 9 Wang Wentao(王文涛),Ni Caihua(倪才华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(9):899~904
- 10 Lu Diannan(卢滇楠),Liu Zheng(刘铮). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(4):573~579
- 11 Cole M A,Voelcker N H,T hissen H,Griesser H J. Biomaterials,2009,30(9):1827~1850
- 12 Mendes P M. Chem Soc Rev,2008,37(11):2512~2519
- 13 Matsuda N,Shimizu T,Yamato M,Okano T. Adv Mater,2007,19(20):3089~3099
- 14 da Silva R M P,Mano J F,Reis R L. Trends Biotechnol,2007,25(12):577~583
- 15 Özçam A E,Roskov K E,Genzer J,Spontak R. J Appl Mater Interfaces,2012,4(1):59~64
- 16 Zhang H W,Shouro D,Itoh K,Takata T,Jiang Y. J Appl Polym Sci,2008,108(1):351~357
- 17 García T A,Gervasi C A,Presa M J R,Otamendi J I,Moya S E,Azzaroni O. J Phys Chem C,2012,116(26):13944~13953

PREPARATION OF POLYESTER FILMS WITH THERMOSENSITIVE SURFACE

Yan Jiang, Yuan Liang, Zhen-yu Du, Hong-wen Zhang, Rong Zhang
(Changzhou University, School of Materials Science and Engineering, Changzhou 213164)

Abstract In order to obtain functionalized PET films with thermosensitive surface,thermoresponsive polymer, poly(*N*-iso-propylacrylamide) (PNIPAM) was grafted from the surface of PET films *via* surface initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP). Polar groups of carboxyl were produced on the surface of PET films through alkaline hydrolysis and oxidation,then the ATRP initiator was immobilized on the surface of PET films. And the ATRP was carried out at 30 ℃ in the presence of CuCl as a catalyst, ME₆TREN as a ligand, and (30:70, *V/V*) acetone/H₂O as a reaction medium. The composition,structure and morphology of the surface of PET film and modified PET films were characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR/ATR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). And the surface properties of modified PET films were studied by contact angle measurements. The data showed that the structure and composition of the polyester film were changed after grafting, which demonstrated the successfully grafting of PNIPAM from the surface of PET films. Further more, with the increase of the reaction time,the grafting rate on the film surface increased,the grafting density increased to 0.239 mg/cm² when the polymerization time was 16 h. It suggests that the SI-ATRP is a “living” radical polymerization. And the PET films modified by PNIPAM layers were stimulus-responsive with temperature indicating the successful functionalization of PET films.

Keywords PET film, Surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP), Functionalization, Thermosensitive