

BOPP 膜表面化学键组装制备多层膜

赵洪池^{1,2} 刘莲英¹ 杨万泰^{1*}

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 保定师范专科学校化学系, 河北 保定 071000)

摘 要: 通过紫外光照射将半频哪醇自由基偶合到双向拉伸聚丙烯(BOPP)膜表面,利用该偶合基团上的羟基与对苯二甲酰氯(TPC)和双酚 A(BPA)进行交替反复的逐步缩合反应,制备了以共价键结合的多层组装膜。采用紫外(UV)、红外光谱(ATR-FTIR)跟踪和证实了组装膜的形成,并且膜的组装比较规则。

关键词: 多层膜; 化学键组装; 双向拉伸聚丙烯(BOPP)膜

中图分类号: O632.12

在基材表面利用组装方法制备多层膜可广泛用于渗透膜^[1]、导电膜^[2]、生物传感器^[3]、表面修饰改性^[4]、非线性光学器件^[5]制备等领域。利用静电力^[6]、氢键力、电荷转移相互作用、配位作用、疏水相互作用等自组装(Self-Assembly, SA)成膜是常用的制备多层膜的有效方法,组装的组分可以是聚电解质及多官能团小分子、胶体粒子、无机纳米颗粒、DNA、蛋白质等生物大分子等^[7-10]。

自组装膜比 LB 膜(主要通过范德华力作用而形成)稳定,但其层间离子键或氢键等相对较弱的作用仍使其不耐极性溶剂和电解质水溶液等的侵蚀。如何提高组装膜的稳定性,已成为该种制膜技术能否得到实际应用的关键。稳定组装膜的方法之一是通过形成共价键来组装或固定膜^[11-12],原来的方法简单,生成膜稳定。动力学上也有利于控制膜在纳米尺度上生长,还可含有能进一步修饰的表面功能团^[11]。有关多层膜组装的报道中,所用基材大多为无机材料如云母、硅片、玻璃片或金属等。Yu 等^[11]在无机材料(金片、玻璃片和硅片)表面用带有官能团的聚合物通过化学选择固定制备了多层聚合物膜。曹维孝等^[12]在石英基片上首先将重氮树脂与 N-对羟苯基丙烯酰胺(NHPA)的均聚体或共聚体通过氢键组装成超薄膜,经光照后重氮基分解,组装

膜间转为共价键相连,使膜的抗溶剂性大大提高。无机材质硬且价格较高,而有机聚合物材料柔韧、轻便且可一次性使用,故在有机材料表面进行层层组装在后续应用上要比无机基材优越,可用于制备光学、生物、医用和电子等方面的小型化器件,而目前有关有机材料表面进行层层组装的报道则很少。

本文通过紫外光照射将半频哪醇自由基偶合到聚合物表面,然后与对苯二甲酰氯和双酚 A 进行交替逐步缩合反应,制备共价结合的多层组装膜。该方法简单有效且反应条件温和,为多层膜的制备提供了一条新途径。

1 实验部分

1.1 原料

双向拉伸聚丙烯(BOPP)膜,北京塑料六厂,厚度 27 μm ,使用前将其剪成 $\phi = 4.5\text{ cm}$ 的圆片,在索氏抽提器(Soxhlet extractor)中用丙酮萃取 48 h,然后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 常压烘干、封存储备用。二苯甲酮(BP),化学纯,上海试剂一厂;对苯二甲酰氯(TPC),化学纯,上海亭新化工试剂厂;双酚 A(BPA),化学纯,北京市海淀区新星试剂厂;吡啶(Py),分析纯,北京化学试剂公司;三乙胺(TEA),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;无水硫酸钙,分析纯,北京化学试剂公司;丙酮,分析纯,北京益利精细化学品有限公司,使用前用无水硫酸钙干燥 24 h 脱水,蒸馏收集 56 $^{\circ}\text{C}$ 的馏分得到无水丙酮;去离子水,电导率小于 0.5 $\mu\text{S/cm}$ 。

1.2 BOPP-BPOH 膜的制备

用微量进样器取 5 μL BP 的丙酮溶液(2%, BP/丙酮)注射在两片 BOPP 膜之间,然后将 BOPP

收稿日期: 2006-03-14

基金项目: 国家杰出青年科学基金(20025415); 国家自然科学基金重点项目(50433040); 北京市教委共建项目高分子化学与物理学科建设重点项目(XK100100433/ XK100100540)

第一作者: 男,1973 年生,副教授

*通讯联系人

E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

膜夹在两片石英玻璃之间;轻压使薄膜间液体充分铺展后置于紫外灯下(1000 W 高压汞灯, $\lambda = 254$ nm 的光强为 $6500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 所用装置见文献[13])照射 30 s;将膜分开,上膜用丙酮漂洗、60 °下常压烘干后,得到表面带有半频哪醇基团(BPOH)的 BOPP 膜(BOPP-BPOH)。

1.3 组装膜的制备

室温下,在手套箱中(UNILab, M Braun Inert Gas System Co Ltd, Germany, H_2O 和 O_2 的体积分数均小于 1×10^{-6} , N_2 : 纯度 99.9993 %),将 1.2 中所得 BOPP-BPOH 膜在 TPC/ 丙酮溶液(0.1 mol/L)中浸泡 30 min,用丙酮漂洗 10 min;将上述浸泡过的膜在 BPA/ 丙酮溶液(0.1 mol/L)中浸泡 30 min,用丙酮漂洗 10 min,完成一次组装循环,重复即可得到多层组装膜。采用未经光照的 BOPP 膜进行相同操作,作对比实验。

1.4 表征

在红外光谱仪(Nicolet Nexus 670 型, Nicolet Co, USA)上测试空白膜和组装膜的红外光谱,分辨率 4 cm^{-1} ;可变角 ATR(PIKE ATRMax)附件所用晶体为 ZnSe ($n = 2.43$),入射角 50° 。

在紫外光谱仪(Cintra20 型, GBC Co, Australia)上检测组装膜的紫外吸收。

2 结果与讨论

2.1 BOPP-BPOH膜的制备

紫外光照射下,BP 可夺取有机材料表面的活泼氢生成表面自由基和半频哪醇自由基,两种自由基偶合向有机材料表面引入了 BPOH(见图 1),利用 BPOH 上羟基可与其他试剂发生有机反应。

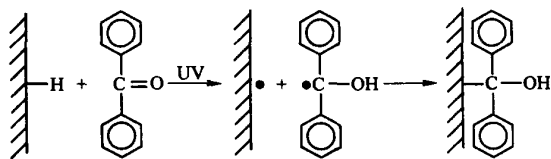


图1 基于 BP 光还原在聚合物表面引入半频哪醇基团

Fig.1 Introduction of semipinacol groups onto the polymer surface via photoreduction of BP

紫外光谱检测光照前后 BOPP 膜的紫外吸收(见图 2),可以看出,未光照 BOPP 膜在 254 nm 处没有吸收峰,而光照后 BOPP 膜在 254 nm 处出现一个吸收峰,这是 BP 的特征吸收峰,表明 BPOH 已偶合到了 BOPP 膜表面。

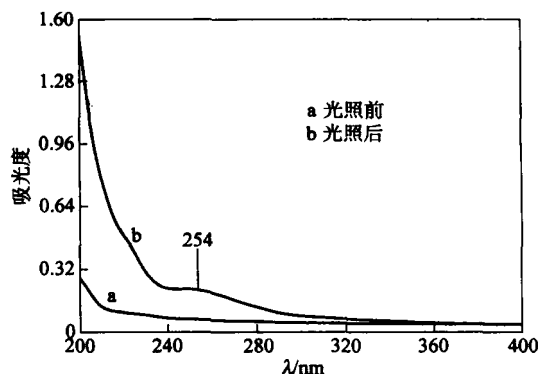


图2 BOPP膜光照前后的紫外吸收

Fig.2 UV absorption spectra of BOPP film before and after irradiation

2.2 多层组装膜的制备

与 BOPP 膜表面偶合的 BPOH 的羟基可以与 TPC 和 BPA 进行交替反复的逐步缩合反应(见图 3),每一次循环可在 BOPP 膜上组装一层 TPC-PA,重复循环则可得到多层 TPC-BPA 组装膜。

制备组装膜的过程中,在 TPC/ 丙酮和 BPA/ 丙酮溶液中各加入几滴 TEA 和几滴 Py 做复合酸吸收剂(acid absorbent),吸收反应释出的 HCl [14-15],有利于反应的进行。

影响交替缩合反应顺利进行的主要因素为可反应分子的刚性 [16] 及其在溶液中的量。反应分子有足够的刚性,且溶液中可反应分子的量远大于其在基材表面的量则有利于交替反应的进行并形成组装膜。如果反应分子刚性不足或基材表面反应分子的量较多,则在一次组装循环中,双官能团化合物的两个官能团可能同时参与反应,使组装无法继续。本文中由于 TPC 和 BPA 的刚性较强,本身的位阻和表面半频哪醇基团的位阻有利于 TPC 和 BPA 的两个官能团每次只有一个参与反应,使组装过程能较为规则的进行。

紫外光谱检测跟踪组装膜的吸收(见图 4),可以看到,组装膜在 246 nm 处都出现明显的吸收峰,对应于苯环的特征吸收,且随着组装层数的增加,吸收峰高度增加。吸收峰高度与组装层数之间形成较好的线性关系(见图 5),说明每一次组装后,增加的组装层比较均一。

红外光谱检测组装膜的吸收(见图 6),可以看到,空白 BOPP 膜在 1724 cm^{-1} 处没有吸收峰。16 层 TPC-BPA 的组装膜在 1724 cm^{-1} 处出现羰基的伸缩振动吸收峰, 1070 cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对

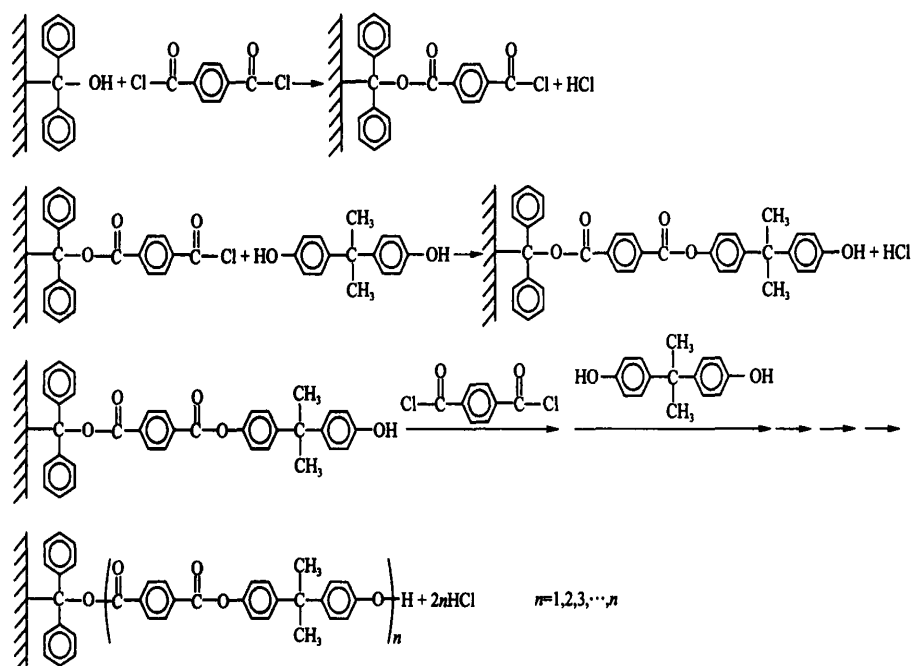


图3 TPC和BPA交替反复逐步缩合制备多层膜

Fig.3 Layer-by-layer construction of TPC/BPA multilayers on BOPP-BPOH

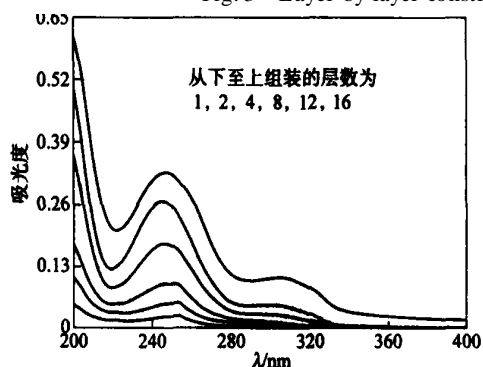


图4 TPC/BPA 组装膜的紫外吸收

Fig.4 UV absorption spectra of the TPC/BPA assembly film

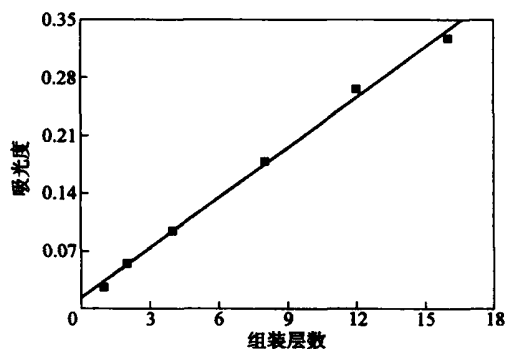


图5 246 nm 处的峰高与组装层数的变化关系

Fig.5 The relationship between peak height at 246 nm and the number of layers

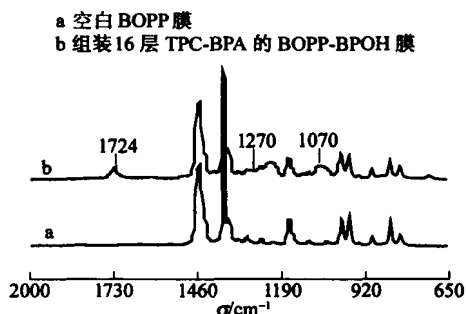


图6 衰减全反射傅里叶变换红外光谱图

Fig.6 ATR-FTIR spectra

称伸缩振动吸收峰, 1270 cm^{-1} 处为 C—O—C 的非对称伸缩振动吸收峰, 说明 TPC 和 BPA 通过缩合反应生成了酯。

3 结论

利用聚合物膜表面偶合基团上的羟基与对苯二甲酰氯 (TPC) 和双酚 A (BPA) 进行交替反复的逐步缩合反应, 可以制备以共价键结合的、稳定的多层组装膜。组装膜的紫外光谱在 246 nm 处出现明显吸收峰, 且在该处的吸光度随组装层数的增加而线性增加。组装膜的红外光谱出现羰基 (1724 cm^{-1}) 和 C—O—C (1070 cm^{-1} , 1270 cm^{-1}) 的特征吸收峰, 说明 TPC 和 BPA 通过缩合反应生成了酯, 组装膜层间以共价键结合。

参 考 文 献

- [1] Leväsalmi J M, McCarthy T J. Poly (4-methyl-1-pentene)-supported polyelectrolyte multilayer films: preparation and gas permeability [J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 1752 - 1757.
- [2] Ferreira M, Rubner M F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions [J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 7107 - 7114.
- [3] Decher G, Lehr B, Lowack K, *et al.* New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolyte, proteins or DNA[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 1994, 9: 677 - 684.
- [4] Chen W, McCarthy T J. Layer-by-layer deposition: a tool for polymer surface modification [J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 78 - 86.
- [5] Laschewsky A, Mayer B, Wischerhoff E, *et al.* A new route to thin polymeric, non-centrosymmetric coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 284/285: 334 - 337.
- [6] Decher G, Hong J D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles [J]. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, 46: 321 - 327.
- [7] Wang L Y, Wang Z Q, Zhang X, *et al.* A new approach for the fabrication of an alternating multilayer film of poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid) based on hydrogen bonding[J]. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 509 - 514.
- [8] Feldheim D L, Grabar K C, Natan M J, *et al.* Electron transfer in self-assembled inorganic polyelectrolyte/ metal nanoparticle heterostructures [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7640 - 7641.
- [9] Ariga K, Lvov Y, Kunitake T. Assembling alternate dye-polyion molecular films by electrostatic layer-by-layer adsorption[J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 2224 - 2231.
- [10] Kleinfeld E R, Ferguson G S. Stepwise formation of multilayered nanostructural films from macromolecular precursors[J]. *Science*, 1994, 265: 370 - 373.
- [11] Chan E W L, Yu L P. Chemoselective immobilization of gold nanoparticles onto self-assembled monolayers[J]. *Langmuir*, 2002, 18: 311 - 313.
- [12] 杨朝辉, 曹廷炳, 陈金玉, 等. 聚 N-对羟基苯基丙烯酰胺与重氮树脂的氢键自组装 [J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23: 342 - 344.
- [13] 于毅冰, 刘莲英, 孙玉凤, 等. 多官能单体 TMPTA/LDPE 表面光接枝聚合研究 [J]. *高分子学报*, 2006 (3): 450 - 455. [14] 邢晓东, 丁健, 李杨, 等. 直纺型改性聚对苯二甲酰对苯二胺的研制 [J]. *合成树脂及塑料*, 1999, 16: 11 - 14.
- [15] 刘德山, 谷文广, 王晓工, 等. 缩聚的溶剂体系对芳香—脂肪族共聚酰胺序列结构的影响 [J]. *高分子学报*, 1995, (6): 704 - 707.
- [16] Shiratori S S, Rubner M F. pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 4213 - 4219.

Fabrication of a multilayer construction on a bi-oriented polypropylene (BOPP) film surface via chemical bonding assembly

ZHAO Hong-chi^{1,2} LIU Lian-ying¹ YANG Wan-tai¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Department of Chemistry, Baoding Teachers College, Hebei Baoding 071000, China)

Abstract: A multilayer construction has been fabricated on a bi-oriented polypropylene (BOPP) surface via a chemical bonding assembly process. The first step in the fabrication process involves the introduction of semipinacol groups onto the BOPP surface by hydrogen abstraction by benzophenone (BP) and coupling of the resultant semipinacol radicals with the surface under UV irradiation. The second step involves a condensation reaction between the hydroxyl group of the semipinacol moiety and terephthaloyl chloride (TPC) followed by successive condensation reactions of bis-phenol A (BPA) and TPC. The formation of the assembled film can be conveniently monitored by UV spectroscopy and ATR-FTIR spectroscopy.

Key words: multilayer film; chemical bonding assembly; bi-oriented polypropylene film