

聚乙烯膜表面辐射接枝

甲基丙烯酸-4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯实现光敏化

李万新 王自强 俞初红 张伯武 李林繁 马红娟 虞鸣 李景烨

(中国科学院上海应用物理研究所嘉定园区 上海 201800)

摘要 通过预辐射接枝方法将光敏性单体甲基丙烯酸-4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯(DMNBMA)以共价键方式接枝到聚乙烯(PE)表面。系统地研究了辐射接枝动力学,考察了吸收剂量、反应温度、反应时间、单体浓度等因素对接枝率的影响。通过红外光谱(FT-IR)对接枝后材料的化学结构进行了表征,结果表明 DMNBMA 成功接枝到 PE 上。用紫外光对接枝后样品 PE-g-PDMNBMA 进行照射,使接枝链上的光敏基团 4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯发生光解反应而转化为羧基,红外表征证明了光解反应成功进行,同时接触角测试证明材料经紫外光照后由疏水变成了亲水。辐射接枝 DMNBMA 可以成功实现对材料表面的光敏化修饰。

关键词 甲基丙烯酸-4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯(DMNBMA), 聚乙烯(PE), 预辐射接枝, 光敏化

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.020301

将蛋白质在材料表面以微图案化形式固定是制备蛋白质芯片的基础,也是生物材料领域研究的热点。蛋白质微图案化固定的方式可分为两大类^[1]:非光化学方法和光化学方法。其中光化学方法在光掩膜的遮蔽下,利用紫外光在基片的选定区域引发光化学反应,构建微图案化的功能性微区,再将蛋白质固定在功能性微区上。光化学方法可以简便有效的在材料表面指定区域改变其化学物理性质以诱导蛋白质的微图案化固定,因此,其良好的应用前景引起了国内外学者的广泛关注^[2-7]。

要用光化学方法实现蛋白质微图案化固定,首先要实现芯片基底材料的光敏化,也就是需要将光照下易于发生光催化反应生成特定功能化基团的化学结构引入到基底材料上。使用接枝共聚方法将含光敏基团的单体接枝到高分子基底上,是实现这一过程的有效手段。

辐射接枝法是使用电离辐射引发聚合物表面接枝的技术。辐射接枝法适用范围广泛,可以在温和的条件下与蛋白质形成共价键^[8-11],对生物医用高分子材料的制备十分有利^[12]。预辐照接枝法中,辐照和接枝两个步骤分开独立进行,有利于研究和生

产的操作;单体不直接受到辐照,均聚显著减少,且能将不耐辐照的特殊官能团引入高分子表面,已作为一种有效的高分子改性手段,在电池隔膜^[13]、抗污染过滤膜^[14]、超疏水织物^[15]等功能高分子材料的制备上得到了广泛应用。而利用预辐射接枝法中将光敏基团引入材料表面,实现材料表面的光敏化,目前的研究报道还比较少。

本研究采用预辐射接枝方法,将一种含有邻硝基苯甲酯光敏基团的单体,甲基丙烯酸-4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯(DMNBMA),接枝到聚乙烯(PE)膜的表面,实现 PE 膜表面的光敏化。利用红外(FT-IR)光谱对接枝产物进行了化学结构分析,并系统研究了接枝反应动力学。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

PE 膜,上海世龙科技有限公司;甲基丙烯酸-4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯(DMNBMA),纯度 95%,苏州大学;四氢呋喃、丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR),BRUKER TENSOR

基金资助:国家自然科学基金(11105210、51473183 和 11475246)资助

第一作者:李万新,男,1988年12月出生,2012年于中南大学获得学士学位,现为中国科学院上海应用物理研究所硕士研究生

通讯作者:李景烨,男,研究员,E-mail: jingyeli@sinap.ac.cn;虞鸣,男,副研究员,E-mail: yuming@sinap.ac.cn

收稿日期:初稿 2014-12-25;修回 2015-02-02

27; 接触角分析仪(Contact angle analysis), KSV INSTITUTION, Attention Company; 紫外灯, CEL-HXUV300, 北京中教金源科技有限公司; ^{60}Co γ -射线放射源, 中国科学院上海应用物理研究所。

1.2 实验过程与方法

1.2.1 预辐照接枝方法

将 PE 膜切成一定大小, 置于辐照管内, 在空气气氛中, 以 ^{60}Co 源在室温下进行辐照。将辐照后的 PE 膜置于三角烧瓶中, 放入甲基丙烯酸-4, 5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯的四氢呋喃溶液, 通氮气除氧 20 min, 密封三角烧瓶, 升温至特定温度引发接枝共聚反应。接枝后的样品在索氏提取器中用丙酮抽提 72 h, 随后真空烘干备用。

1.2.2 接枝率的计算

辐照后的样品经抽提烘干至恒重, 在索氏抽提器中用丙酮抽提 24 h, 接枝率(r_{DG} , %)按式(1)计算:

$$r_{\text{DG}} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_g 是接枝后样品的重量; W_0 是接枝前样品的重量。

1.2.3 紫外光解反应

将样品置于紫外灯箱内, 以氙灯光源对样品进行照射, 样品接受到的紫外光强度为 2 mW/cm^2 , 照射时间为 24 h。

1.2.4 反应机理

接枝产物在紫外光辐照下进行光解反应, 从而使接枝链上的光敏基团邻硝基苯甲酯的酯键断裂而转化为羧基(机理见图 1)。

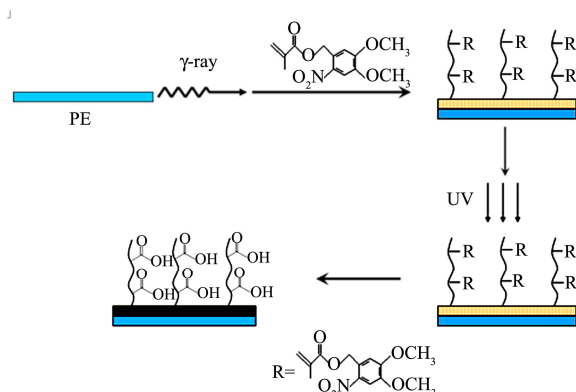


图 1 PE 膜表面辐射接枝光敏化机理示意图
Fig.1 Scheme of the photosensitizing modification of PE film by irradiation grafting

1.3 样品测试方法

1.3.1 FT-IR 测试

所有接枝样品在测试前均在真空烘箱内干燥 24 h 以充分除去水分。接枝前后的样品红外光谱均在 BRUKER TENSOR 27 型红外光谱仪上以投射模式进行测试, 扫描范围为 $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次

1.3.2 接触角(CA)测试

样品的接触角测试在 Theta Lite Optical Tensiometers 测试平台上进行。样品平整放置于载玻片上, 将 $5 \mu\text{L}$ 去离子水液滴滴于样品表面进行测试。

2 结果与讨论

2.1 辐射接枝动力学研究

图 2 是 PE 膜的吸收剂量对 DMNBMA 的接枝率的影响。从图 2 中可以看出, 随着吸收剂量增大, DMNBMA 的接枝率增加, 当吸收剂量超过 30 kGy 时, 接枝率的增加趋于饱和。其原因是随着吸收剂量增大, PE 膜表面生成的过氧化物增多, 从而在接枝反应中能产生更多的自由基引发接枝反应, 使得接枝率增加^[16]。而当吸收剂量高至一定程度时, PE 膜表面生成的过氧化物趋于饱和, 从而使接枝率也趋于饱和。

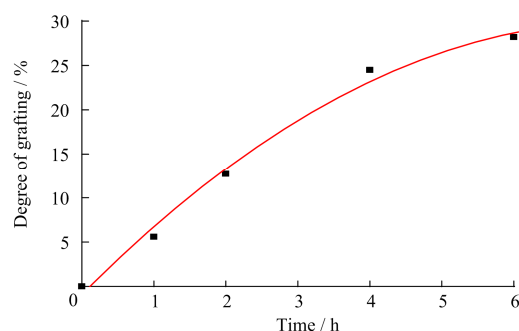


图 2 吸收剂量对接枝率的影响
(单体浓度 8%, 反应温度 60°C , 反应时间 6 h)
Fig.2 Effect of absorbed dose on the DG
(Monomer concentration is 8%, reaction temperature is 60°C , reaction time is 6 h)

图 3 是反应时间对接枝率的影响。从图 3 中可以看出, 单体的接枝率随反应时间的增加而增加, 其原因是随反应时间增加, 更多的单体参与了聚合反应, 从而接枝到 PE 基材上, 当反应时间达到 4 h

时, 接枝率增加的幅度放缓, 这与文献报道的规律一致^[17]。

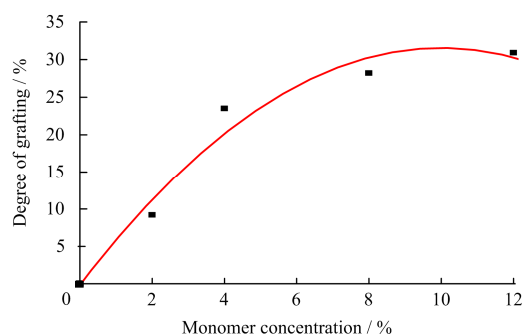


图3 反应时间对接枝率的影响
(单体浓度 8%, 反应温度 60 °C, 吸收剂量 30 kGy)

Fig.3 Effect of reaction time on the DG
(Monomer concentration is 8%, reaction temperature is 60 °C, absorbed dose is 30 kGy)

图 4 是反应温度对单体接枝率的影响。从图 4 中可以看出, 40 °C 接枝率很低, 这是因为预辐照产生的过氧化物在 40 °C 下分解产生自由基的速度很慢, 从而导致接枝反应速度较慢, 随着温度升高, DMNBMA 接枝率上升随着反应温度升高, 接枝率增加。这是因为随着反应温度升高, PE 膜表面的过氧化物分解速度增加, 单位时间内产生更多自由基引发接枝反应, 同时接枝反应的速率也增加, 从而在单位时间内接枝上了更多的单体^[18]。

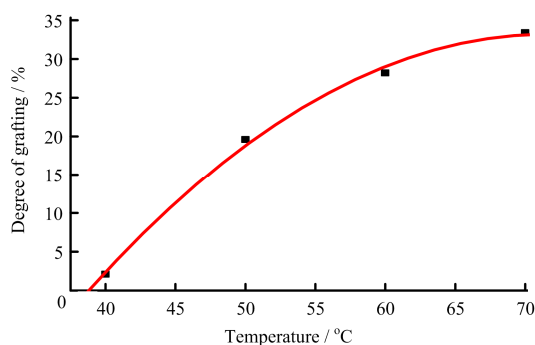


图4 反应温度对接枝率的影响
(单体浓度 8%, 反应时间 6 h, 吸收剂量 30 kGy)

Fig.4 Effect of reaction temperature on the DG
(Monomer concentration is 8%, reaction time is 6h, absorbed dose is 30 kGy)

图 5 是单体浓度对接枝率的影响。从图 5 可知, 随着单体浓度增加, 接枝率提高。这是因为随着单体浓度增加, 在单位时间内有更多单体参与接枝共聚反应, 从而使接枝率提高。但是因为 DMNBMA 是固体, 其溶解度有限, 在良溶剂四氢呋喃中最高也只有 12%, 而且单体空间位阻较大, 这都导致其接枝率最高只有 30% 左右^[19]。

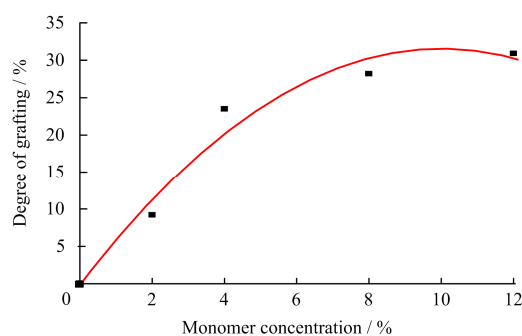


图5 单体浓度对接枝率的影响
(反应时间 6 h, 反应温度 60 °C, 吸收剂量 30 kGy)

Fig.5 Effect of monomer concentration on the DG
(Reaction time is 6 h, reaction temperature is 60 °C, absorbed dose is 30 kGy)

2.2 接枝改性 PE 膜(PE-g-PDMNBMA)的化学结构分析

图 6 是接枝前后 PE 膜的红外光谱图。从图 6 可以看出, 接枝后 PE 膜的红外光谱曲线上出现了 1720 cm^{-1} 的羰基伸缩振动峰, 1446 cm^{-1} 的苯环骨架振动吸收^[20], 1350 和 800 cm^{-1} 的硝基伸缩振动吸收^[21], 和 1260 cm^{-1} 的甲氧基伸缩振动吸收的特征峰^[22], 这些特征吸收峰的出现表明 DMNBMA 已经成功接枝到 PE 膜上。同时, 以 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰为内标对红外曲线进行归一化, 以 1260 cm^{-1} 处的甲氧基吸收峰强度为纵坐标, 以 DMNBMA 的接枝率为横坐标, 研究了接枝率和甲氧基吸收峰强度的关系, 从图 6 中还可以看出甲氧基吸收峰的峰高与 DMNBMA 的接枝率成正比。

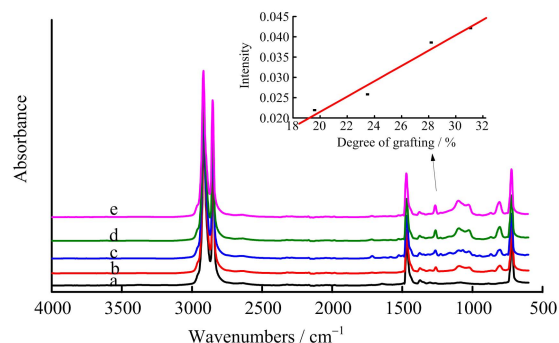


图6 接枝前后 PE 膜的红外光谱图
Fig.6 FT-IR spectra of pristine PE (a), PE-g-PDMNBMA with DG of 19.6%(b), 23.5%(c), 28.2% (d), and 31.1% (e)

2.3 PE-g-PDMNBMA 的光解反应研究

用紫外光对 PE-g-PDMNBMA 膜进行照射, 使接枝链中光敏性的 4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯基团发生光解反应。图 7 是 PE-g-PDMNBMA 膜经过紫

外光照射前后的红外光谱图。从图 7 中可以看出,经紫外光辐照后,苯环的吸收峰和硝基的吸收峰强度下降到近乎消失,而羧基的吸收峰强度没有变化。这是因为接枝率 PDMNBMA 经过紫外光辐照后,酯键断裂,4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲醇脱落,因此苯环等吸收峰消失;而聚甲基丙烯酸(PMAA)仍留在薄膜上,因此羧基吸收峰仍然存在。红外光谱分析结果证明预期的光解反应已成功完成。图 8 是原始 PE 膜,PE-g-PDMNBMA 以及光解反应后膜的接触角。原始 PE 的接触角为 94.5° ,呈疏水性。接枝 DMNBMA 后,由于接枝链为疏水的酯类高分子,使得膜的疏水性增加,接触角增加至 107.5° 。紫外光照射后,由于接枝链中的酯键经光解反应而断裂,接枝链变成了亲水的 PMAA 链段,从而使膜由疏水变成了亲水,接触角降低至 71.6° 。接触角测试结果也证明了接枝 DMNBMA 使得 PE 膜表面具有光敏性。

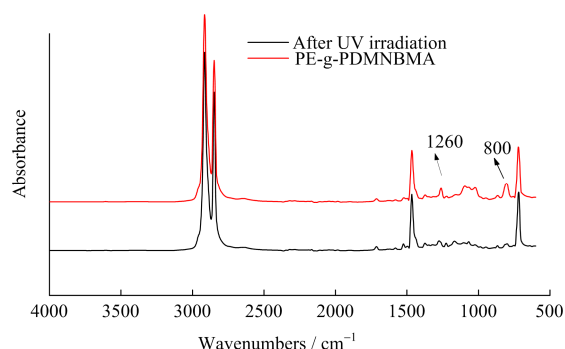


图 7 光解反应前后 PE-g-PDMNBMA 的红外光谱图
Fig.7 FT-IR spectra of PE-g-PDMNBMA before and after photodecomposition reaction

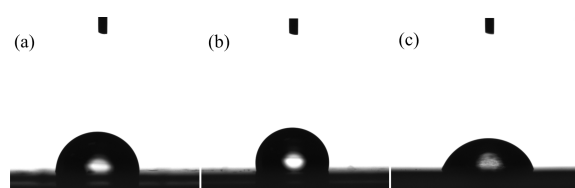


图 8 PE 膜(a),PE-g-PDMNBMA 膜(b)和光解反应后薄膜(c)的接触角

Fig.8 Contact angle of PE film(a), PE-g-PDMNBMA before(b), and after(c) photodecomposition reaction

3 结论

通过预辐射接枝方法成功的将光敏性单体 DMNBMA 接枝到了基底 PE 表面。对 DMNBMA 的辐射接枝动力学进行系统研究。通过红外分析证明了接枝链在膜表面的存在。通过紫外光照射,使接枝后的膜产生光解反应,4,5-二甲氧基-2-硝基苯

甲酯基团中的酯键断裂,变成了羧基,使得膜由疏水转变为亲水,红外测试结果也证明了光解反应成功进行。通过本论文的研究证明了辐射接枝 DMNBMA 可以实现 PE 膜表面的光敏化改性。具备光敏特性的改性膜在利用光化学方法制备蛋白质芯片方面具有潜在的应用前景。

参考文献

- 1 Schena M, 童明庆, 王台虎. 蛋白质微阵列[M]. 化学工业出版社, 2008: 80-107
Schena M, TONG Mingqing, WANG Taihu. Protein microarrays [M]. Chemical Industry Press, 2008: 80-107
- 2 Jonkheijm P, Weinrich D, Schroder H. *et al.* Chemical strategies for generating protein biochips [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**(50): 9618-9647.
- 3 Xiao N Y, Li A L, Liang H, *et al.* A well-defined novel aldehyde-functionalized glycopolymer: synthesis, micelle formation and its protein immobilization [J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(7): 2374-2380.
- 4 Shakyia A K, Sami H, Srivastava A, *et al.* Stability of responsive polymer-protein bioconjugates [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**(4): 459-486.
- 5 Taylor Z R, Sanchez E S, Keay J C, *et al.* Patterning of quantum dot bioconjugates via particle lithography [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(24): 18938-18944.
- 6 Yang P, Zhang X X, Yang B, *et al.* Facile preparation of a patterned, aminated polymer surface by uv-light-induced surface aminolysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, **15**(9): 1415-1425.
- 7 Ganesan R, Lee H J, Kim J B. Photoactive diazoketo-functionalized self-assembled monolayer for biomolecular patterning [J]. *Langmuir*, 2009, **25**(16): 8888-8893.
- 8 Liu Y, Li C M, Hu W, *et al.* High performance protein microarrays bade on glycidyl methacrylate [J]. *Talanta*, 2009, **77**(3): 1165-1171.
- 9 Tang S C, Xie J Y, Huang Z H, *et al.* UV-Induced grafting process with in situ formed photomask for micropatterning of two-component biomolecules [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(12): 9905-9910.
- 10 Ahmad S A A, Wong L S, ul-Haq E, *et al.* Protein micro-and nanopatterning using aminosilanes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(8): 2749- 2759.
- 11 Brown A A, Azzaroni O, Huck W T S. Photoresponsive polymer brushes for hydrophilic patterning [J]. *Langmuir*,

- 2009, **25**(3): 1744-1749.
- 12 张志成, 葛学武, 张曼维. 高分子辐射化学[M]. 中国科学技术大学出版社, 2000: 90-101.
ZHANG Zhicheng, GE Xuewu, ZHANG Manwei. Polymer radiation chemistry [M]. University of Science and Technology of China Press, 2000: 90-101.
- 13 Zhai M L, Chen J H, Hasegawa S, *et al.* Synthesis of fluorinated polymer electrolyte membranes by radiation grafting [J]. Polymer, 2009, **50**(5): 1159-1165.
- 14 Zhao J, Shi Q, Luan S, *et al.* Improved biocompatibility and antifouling property of polypropylene non-woven fabric membrane by surface grafting [J]. Journal of Membrane Science, 2011, **369**(1): 5-12.
- 15 Deng B, Cai R, Yu Y, *et al.* Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric [J]. Advanced Materials, 2010, **22**(48): 5473-5477.
- 16 Plessier C, Gupta B, Chapiro A. Modification of polypropylene fiber by radiation-induced graft copolymerization of acrylonitrile monomer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, **69**(7): 1343-1348.
- 17 Wada Y, Tamada, Seko, *et al.* Emulsion grafting of vinyl acetate onto preirradiated poly (3-hydroxybutyrate) film [J]. Applied Polymer Science, 2008, **107**(4): 2289-2294.
- 18 Seko N, Bang L T, Tamada M. Syntheses of amine-type adsorbents with emulsion graft polymerization of glycidyl methacrylate [J]. Physics Research Section B, 2007, **265**(1): 146-149.
- 19 Mohamed Mahmoud Nasef, El-Sayed Ahmed Hegazy. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films [J]. Progress Polymer Science, 2004, **29**(6): 499-561.
- 20 AN Qiufeng, LU Dedai, LI Mingtao. Synthesis and characterization of polysiloxanebenzophenone ultra-violet absorption [J]. Fine Chemicals, 2005, **15**(10): 724-728.
- 21 Huang J C, He C B, Xiao Y, *et al.* Polyimide/POSS nanocomposites: Interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties [J]. Polymer, 2003, **44**(16): 4491-4499.
- 22 黄伟, 阴丽华, 王常有. Cu-Co 催化剂催化 CO₂ 合成醇的原位红外表征及其反应机理 [J]. 分子催化, 1995, **9**(1): 37-42.
HUANG Wei, YIN Lihua, WANG Changyou. The investigation of situ infrared characterization and reaction mechanism using Cu-Co catalyst onto CO₂ preparing alcohol [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1995, **9**(1): 37-42.

Photosensitizing modification of polyethylene film by irradiation grafting with 4,5-dimethyl-2-nitrobenzene methacrylate

LI Wanxin WANG Ziqiang YU Chuhong ZHANG Bowu
LI Linfan MA Hongjuan YU Ming LI Jingye

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT Photosensitive monomer 4,5-dimethyl-2-nitrobenzene methacrylate(DMNBMA) was grafted onto the surface of polyethylene (PE) film by pre-irradiation grafting method. The kinetics of the irradiation graft polymerization, such as the effects of absorbed dose, reaction time, reaction temperature, and monomer concentration on the degree of grafting were studied. FT-IR analysis was used to investigate the chemical structure of the grafted film and the results showed that DMNBMA was grafted onto PE film successfully. The grafted film was exposed under UV irradiation to initiate the photodecomposition reaction and the ester groups of the graft chains converted into carboxyl groups which made the hydrophobic surface become hydrophilic. The results of photodecomposition reaction demonstrated the PE film was photosensitized by grafting with 4,5-dimethyl-2-nitrobenzene methacrylate.

KEYWORDS 4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl methacrylate, Polyethylene(PE), Pre-irradiation grafting, Photosensitizing

CLC TL13