

聚多巴胺对聚丙烯薄膜表面的亲水性修饰研究*

陈铭忆 张 扬 温变英**

(北京工商大学材料与机械工程学院 北京 100048)

摘 要 利用多巴胺可在固体材料表面自聚合的特性,在聚丙烯(PP)薄膜表面制备有一定厚度的聚多巴胺层.通过接触角测量仪(CA)和扫描电子显微镜(SEM)对修饰膜的表面进行相应的表征.考察了溶液的 pH 值、多巴胺的浓度和反应时间等制备条件对修饰膜亲水性的影响;对修饰膜的耐久性能进行了一定的探索;并用万能力学试验机测试聚多巴胺层与 PP 膜间的剥离强度.研究表明,多巴胺可在 PP 膜表面发生自聚,对表面进行修饰;在溶液 pH 值为 8.5,多巴胺浓度为 2.0 g/L,反应时间 24 h 的实验条件下,对 PP 膜的亲水性能改善效果最佳,接触角从未经修饰时的 105°下降至 63°左右;耐久性测试结果表明,该方法制备的修饰层在 60 °C 的水溶液中或在 pH 值介于 1.0 和 10.0 范围的溶液浸泡后,仍可保持原有修饰表面的亲水特性;T 型剥离结果表明聚多巴胺层与 PP 膜间的剥离强度为 (25.3 ± 3.0) N/m.

关键词 聚多巴胺,聚丙烯,表面修饰

聚丙烯(PP)作为一种常用的高分子材料,具有优良的机械性能、耐腐蚀性、电绝缘性、无毒、易加工及价格低廉等优点,其薄膜、片材及各种制品在日常生活中有着广泛的应用.但 PP 由于表面的非极性,与水溶液的浸润性并不理想,且易带静电等特征给 PP 材料的进一步应用带来许多局限.对 PP 材料进行亲水改性,能拓宽其在多种领域的应用范围.

近年来的仿生学研究发现,在水溶液中,左旋 3,4-二羟基苯丙氨酸(L-DOPA,或 L-多巴)的儿茶酚衍生物 3,4-二羟基苯丙氨(多巴胺)能发生氧化聚合,在固体材料表面形成一层强黏附的复合

层^[1-3].如图 1 所示,多巴胺的邻苯二酚基团被氧化,生成具有邻苯二醌结构的多巴胺醌化合物.多巴胺和多巴胺醌之间发生反歧化反应,产生半醌自由基,然后偶合形成交联键,同时在基体材料表面形成紧密黏附的交联复合层^[4-6].多巴胺通过发生类似海洋贻贝黏液固化的反应稳定附着在固体材料表面,其与基体间超强黏附行为的机理还有待进一步的研究,但目前已有的研究结果^[1,2]表明,多巴胺在固体材料表面黏附行为的作用机理来自于多巴胺的邻苯二酚与氨基官能团与材料的表面间的共价和非共价的相互作用.

Lee 等^[2]在多种有机及无机材料表面修饰了

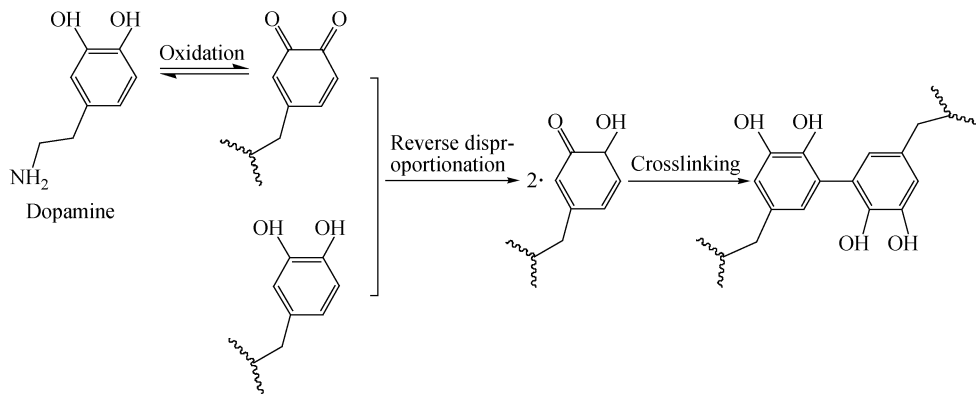


Fig. 1 Scheme for dopamine cross-linking in aqueous solution

* 2013-02-04 收稿,2013-04-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 21274007)、北京市自然科学基金、北京市教育委员会科技计划重点项目(项目号 KZ201110011014)和北京市教委科技创新平台项目(项目号 PXM2012-014213-000025)资助.

** 通讯联系人, E-mail: wenbianying@tsinghua.org.cn

聚多巴胺层,对其表面进行改性,研究了多巴胺的良好修饰能力. Fei 等^[7]在碳纳米管(CNTs)表面修饰聚多巴胺层,修饰层为碳纳米管表面涂覆有机分子层提供了平台. Wang 等^[8]在 Nafion 薄膜上修饰聚多巴胺层,抑制了甲醇的穿透能力,提高了薄膜的综合性能. Yu 等^[9]通过在不锈钢材料表面复合聚多巴胺层,增强材料的抗腐蚀性能. Pan 等^[10]在聚砜(PSF)中空纤维多孔膜表面修饰聚多巴胺层,获得优异的气体除湿性能. Bourmaud 等^[11]通过在聚乳酸(PLA)表面修饰聚多巴胺层,提高 PLA 与纤维材料的相容性,进而增强复合材料的力学性能. 此外,由于聚多巴胺层表面含有丰富的官能团,能通过迈克尔加成反应或希夫碱反应,与带有一SH、—NH₂等基团的聚合物^[12]和一些生物分子^[13,14]发生反应,进一步对材料进行功能化修饰,改善材料的表面特性.

本实验选用多巴胺对 PP 薄膜进行表面修饰,对修饰后 PP 薄膜的形貌、亲水性、耐久性能以及修饰层与 PP 基底间的剥离强度进行了相应的研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

盐酸多巴胺(CAS号:62-31-7)购自北京鑫鼎鹏飞科技发展有限公司;三羟甲基氨基甲烷(Tris-base)购自 Biosharp 公司;PP(K4912)购自北京燕山石油化工有限公司. 丙酮及盐酸为分析纯,溶液均以去离子水配制,实验在室温条件下进行.

1.2 样品制备

1.2.1 PP 薄膜的制备

将原料 PP 加入单螺杆挤出机(LCR-300),调节挤出机温度 210~240 °C,螺杆转速 30 r/min,挤出流延得到厚度为 30~40 μm 的 PP 薄膜.

1.2.2 多巴胺对 PP 膜表面的修饰

用 Tris-base 和盐酸配制 0.01 mol/L 的 Tris-盐酸缓冲溶液,溶液的 pH 值由 0.1 mol/L 的盐酸来调节. 称取一定量的盐酸多巴胺加入配好的 Tris-盐酸缓冲溶液中,配制成多巴胺溶液,溶液即配即用. 选取表面平整的 PP 膜用丙酮与去离子水清洗后,浸入配制好的多巴胺溶液中,控制一定的反应时间. 反应完成后,用去离子水清洗 PP 膜表面,置于 40 °C 的烘箱中干燥^[15],以备测试.

1.3 表征方法

改性前后的 PP 膜的接触角用视频光学接触

角测量仪(Dataphysics OCA35)进行测量,用以表征其亲水性,每个样品表面至少选取 5 个不同位置进行接触角测量;膜表面及横截面的形貌使用扫描电子显微镜(QUANTA FEG250)进行表征. 聚多巴胺层和 PP 基体的剥离强度使用电子万能力学试验机(SANS CMT6104)进行测试.

将制备的 PP 修饰膜浸泡在 60 °C 的去离子水中 48 h 后取出,干燥后测量其接触角,来考察修饰膜的亲水持久性. 将制备的 PP 修饰膜浸泡在不同 pH 值的缓冲溶液中,浸泡 48 h 后取出,用去离子水清洗后,干燥后测量其接触角,来考察修饰膜的耐酸碱性.

用于剥离强度试样的制备和测试方法参照 GB 8808-1988,将修饰膜(20 cm × 1.5 cm)与透明胶带粘贴后,用 2000 g 压辊在自重下在试样上来回滚压 3 次,放置 5 h 后测试. 在剥离速度是 150 mm/min 时,进行 T 型剥离,进而获得聚多巴胺层与 PP 膜间的剥离强度.

2 结果与讨论

2.1 制备条件对多巴胺改性 PP 膜表面亲水性的影响

缓冲溶液的 pH 值、多巴胺溶液浓度以及反应时间对多巴胺自聚合有较大的影响,本实验中重点考察了上述实验条件对修饰膜表面亲水性的影响,以获得最佳的制备条件.

2.1.1 缓冲溶液 pH 值对接触角的影响

通过盐酸调整 Tris 缓冲溶液的 pH 值,分别为 6.0、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5 和 10.0,多巴胺溶液浓度为 2.0 g/L,反应时间为 24 h,用去离子水清洗后,干燥,测量接触角.

由图 2 可见,随着缓冲溶液 pH 值的增加,膜表面的接触角呈现先降低后增加的趋势. 当缓冲溶液的 pH 值为 6.0 时,接触角为 $(102.6 \pm 0.5)^\circ$,与纯 PP 的接触角 $(105.0 \pm 1.2)^\circ$ 相比,膜表面的亲水性基本没有提高;当缓冲溶液的 pH 值为 7.0 时,表面接触角下降至 90°左右;当缓冲溶液的 pH 值大于 7.0 时,其接触角明显下降,在 pH 值为 8.5 时接触角达到最小值,下降至 63°左右;之后,随着缓冲溶液 pH 值的增加,其表面接触角呈现上升趋势.

从上述实验结果可以看出,碱性条件下,修饰膜表面亲水性的改善要优于酸性条件,即碱性环境下更易于多巴胺在 PP 膜表面的自聚. 在碱性

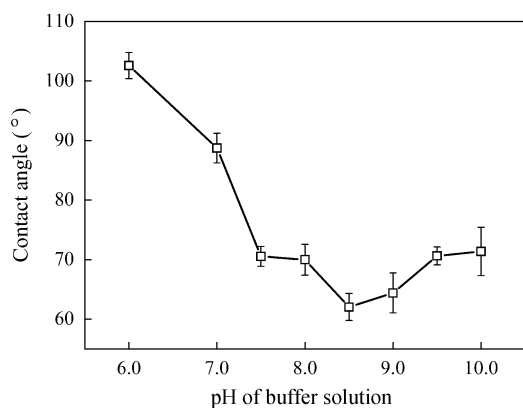


Fig. 2 Effect of buffer solution pH on contact angle

条件下,邻苯二酚更容易氧化为醌,多巴胺醌化合物与多巴胺发生歧化交联反应,使易于自聚并黏附于基体表面^[16].在缓冲溶液 pH 值为 8.5 时,改性后 PP 修饰膜的表面亲水性最好.

2.1.2 多巴胺溶液浓度对接触角的影响

选取缓冲溶液 pH 值为 8.5,控制多巴胺溶液浓度分别为 0.4、0.8、1.2、1.6 和 2.0 g/L,反应 24 h,干燥后测量接触角.

由图 3 可见,改性前 PP 薄膜的接触角为 105°左右,而经过较低浓度 0.4 g/L 多巴胺溶液修饰后膜表面接触角显著下降,降低到约 67°左右,并且随着多巴胺溶液浓度的升高,修饰膜表面的接触角逐渐降低.当多巴胺溶液浓度升高至 2.0 g/L 时,接触角下降至 $(62.6 \pm 0.9)^\circ$.由此可见,当多巴胺溶液浓度为 2.0 g/L 时,修饰膜的亲水性能最好.

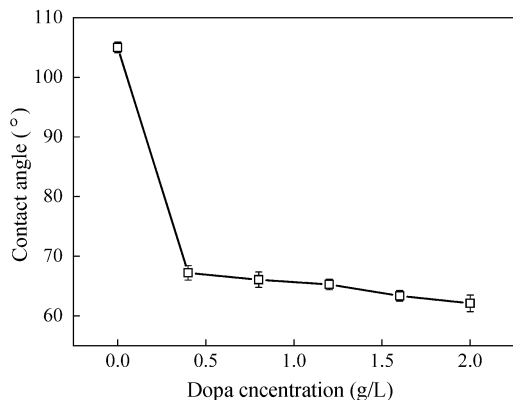


Fig. 3 Effect of dopa concentration on contact angle

2.1.3 反应时间对接触角的影响

为了考察反应时间对多巴胺修饰效果的影响,选用多巴胺溶液浓度为 2.0 g/L, pH 值为 8.5 的实验条件下,反应时间为 1 h 到 48 h 不等,来考

察接触角随反应时间的变化.

由图 4 可见,随着反应时间的延长,膜表面的接触角呈现减小的趋势,可大体分为 3 个阶段.在最初 2 h 的反应阶段,接触角下降速率最快,表面接触角已从修饰前的 $(105.0 \pm 1.2)^\circ$ 下降至 $(84.3 \pm 1.4)^\circ$;在 2 h 至 24 h 间,表面接触角仍在稳定下降,但速率已有放缓,在反应 24 h 后,表面接触角已下降至 $(62.7 \pm 0.9)^\circ$ 左右,较反应前降幅约为 40°;继续增加反应时间,在 24 h 至 48 h 间,表面接触角的变化并不大,基本上稳定在 63°左右.由此可见,当反应时间在 24 h 左右时,多巴胺溶液对 PP 膜表面的亲水性修饰已经达到最佳效果.

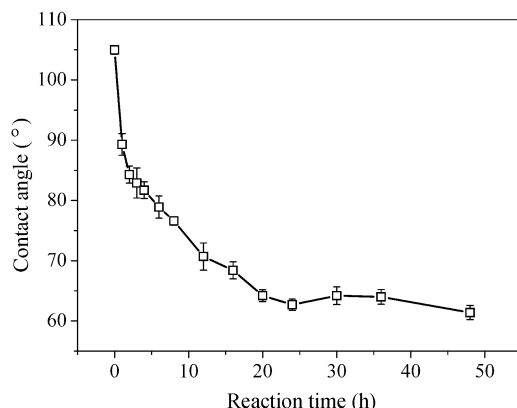


Fig. 4 Effect of reaction time on contact angle

2.2 膜表面与横截面的形貌研究

为了进一步考察反应时间与聚多巴胺修饰层间的关系,使用 SEM 对修饰后 PP 膜的表面形貌及修饰层的厚度进行了相应的研究.

未经修饰的 PP 膜以及反应时间分别为 8、24 和 48 h 的 PP 修饰膜的表面形貌如图 5 所示.由图 5 可以看出,未经修饰的 PP 膜表面(图 5(a))较为平整;多巴胺对 PP 膜的修饰过程与单分子自组装膜的形成过程类似^[17];反应时间为 8 h 的 PP 修饰膜表面(图 5(b))出现波纹相(striped-phase)岛状结构^[17],结合图 4 中接触角的测量结果,修饰膜表面的接触角已从未修饰时的 $(105.0 \pm 1.2)^\circ$ 下降至 $(76.6 \pm 0.7)^\circ$;当反应时间增加到 24 h 时,岛状结构趋于饱和,如图 5(c)所示,此时修饰膜的接触角为 $(62.7 \pm 0.9)^\circ$;随着反应时间的延长至 48 h 时,膜表面的形貌(图 5(d))与 24 h 时并没有太大变化,仍呈现较平整的结构,修饰膜表面的接触角在反应时间为 24 h 至 48 h 之间稳定在 63°左右.

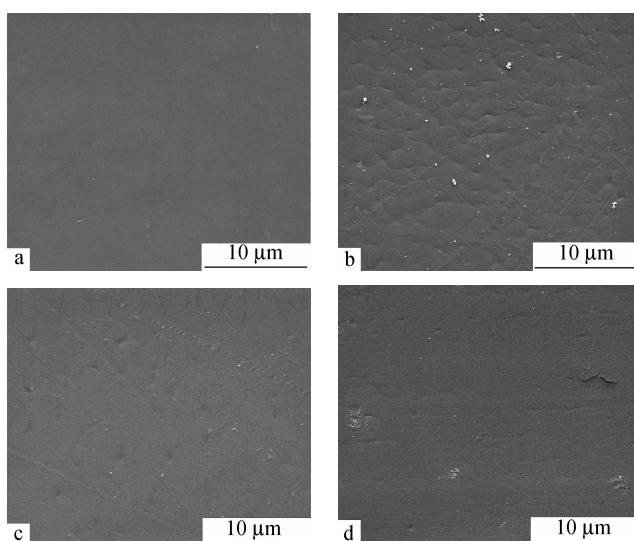


Fig. 5 SEM graphs for membrane surface with different reaction time (a) pure PP, (b) 8 h, (c) 24 h and (d) 48 h

综合以上实验结果,多巴胺溶液浓度为 2.0 g/L, pH 值为 8.5, 反应时间为 24 h 是最优的实验条件, 此时多巴胺对 PP 膜表面的亲水修饰效果最好.

图 6(a) 和 6(b) 为反应时间为 8 h 和 48 h 的 PP 修饰膜断面的 SEM 图片. 从图中可以观察到清晰的聚多巴胺层与 PP 膜的界面. 通过测量, 当

反应时间为 8 h 时, PP 膜表面黏附聚多巴胺层厚度为 (67 ± 5) nm, 随着反应时间的延长, 其修饰层的厚度明显增加, 在反应时间达到 48 h 后, 修饰层的厚度达到 (173 ± 8) nm. 这表明在修饰过程中, 多巴胺可在 PP 膜表面发生自聚反应, 对其表面进行亲水性修饰, 并且修饰层的厚度随着反应时间的延长而增加.

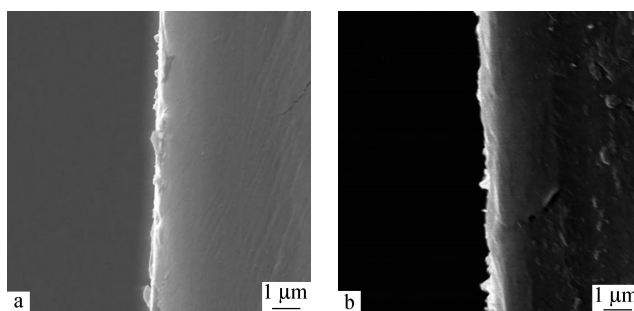


Fig. 6 SEM graphs for membrane cross-section of different reaction time (a) 8 h and (b) 48 h

图 7 为纯 PP 膜与优化实验条件后制备的修饰膜的接触角图片. 从图中可以看出, 未经修饰的 PP 膜表面较为疏水, 接触角为 105° , 经优化实验

条件后制备的修饰膜表面亲水性明显提高, 接触角可降至 63° .

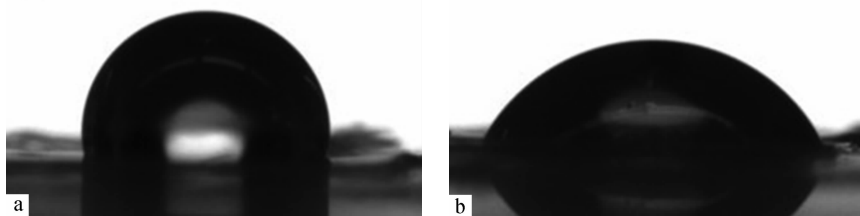


Fig. 7 Contact angle of (a) pure PP and (b) modified PP membrane surface

2.3 PP 膜表面聚多巴胺层的耐久性能

在实际应用中的膜材料需要在多种环境与条件下使用,需要对膜的耐久性进行考察.本实验采用浸泡在 60 °C 水浴及在不同 pH 值的水溶液一定时间后,测量接触角和修饰膜厚度的变化,研究修饰膜的耐久性能.

图 8(a)所示为 PP 修饰膜在 60 °C 水浴浸泡 48 h 前后的接触角对比图.选用的修饰膜是在缓冲溶液 pH 值为 8.5,多巴胺溶液浓度分别为 0.4、0.8、1.2、1.6 和 2.0 g/L,反应时间为 24 h 的实验条件下制备的.从图 8(a)可以看出,经过 60 °C 水浴浸泡 48 h 后的修饰膜,其接触角并未发生明显变化.可见,聚多巴胺修饰层在一定的温度的水溶

液浸泡后仍可保持原有的亲水特性.

图 8(b)中选用的修饰膜是在缓冲溶液 pH 值为 8.5,多巴胺溶液浓度为 2.0 g/L,反应时间为 24 h 的实验条件下制备的,修饰膜初始接触角为 $(62.7 \pm 0.9)^\circ$.图 8(b)所示为修饰膜在 pH 值分别为 1.0、5.5、6.5、7.5、8.5 和 10.0 的缓冲溶液浸泡 48 h 后的接触角变化图.选用的修饰膜是在缓冲溶液 pH 值为 8.5,多巴胺溶液浓度为 2.0 g/L,反应时间为 24 h 的实验条件下制备的,修饰膜初始接触角为 63° .修饰膜在不同 pH 值的溶液中浸泡 48 h 后,接触角虽略有增大,但变化范围较小,接触角均在 70° 左右.

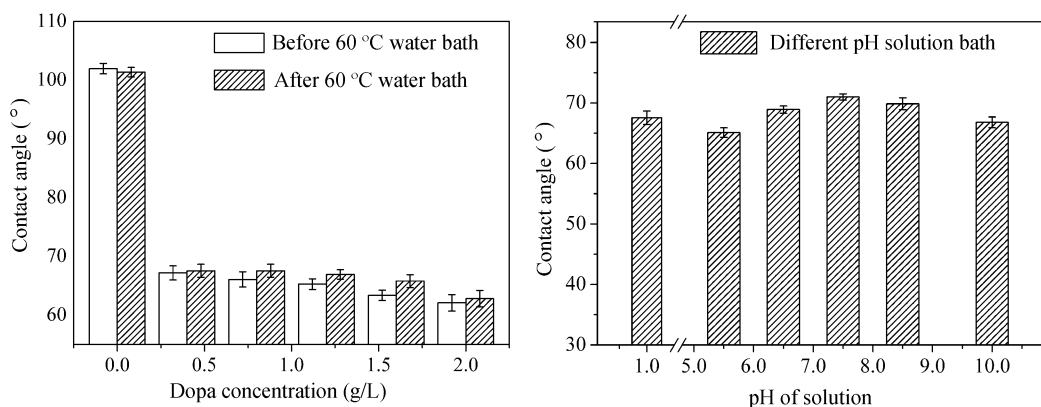


Fig. 8 Contact angle of membrane surface (a) before and after 60 °C water bath and (b) with different pH solution treatments

为了进一步考察修饰层在不同 pH 值溶液的耐久性能,对浸泡后修饰膜的断面进行相应的研究.以在 pH 值为 1.0 的缓冲溶液中浸泡 48 h 后的修饰膜为例,修饰膜断面的 SEM 图片如图 9 所示.图中仍能观察到聚多巴胺层附着在 PP 基体表面,且聚多巴胺层的厚度并未明显减少.此外,经过耐久性能测试前后修饰膜的接触角变化较小,仍具有较好的亲水性.由于仅表面黏附有聚多巴胺修饰层的 PP 膜才具有亲水性,即在 48 h 的耐久性能测试中聚多巴胺修饰层并未从 PP 膜表面剥落,能强有力地黏附于薄膜表面,即修饰层对膜表面的黏附能力很强.

2.4 聚多巴胺层与 PP 基体的剥离强度

为了进一步证明聚多巴胺层在 PP 基体表面的黏附性和耐久性能,对聚多巴胺层与 PP 基体的剥离强度进行测试.选用多巴胺溶液浓度为 2.0 g/L, pH 值为 8.5,反应时间为 48 h 的实验条件下制得的修饰层较厚的修饰膜进行剥离强度测

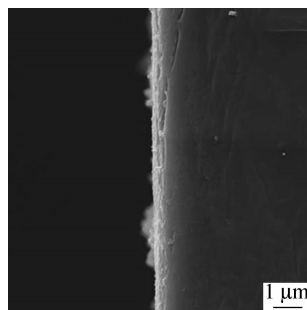


Fig. 9 SEM graphs for membrane cross-section of pH = 1.0 solution bath (48 h)

试.测试结果表明聚多巴胺层与 PP 基体间剥离强度为 $(25.3 \pm 3.0) \text{ N/m}$.

3 结论

通过界面自聚合的方法在 PP 膜表面修饰一定厚度的聚多巴胺层,显著改善膜表面的亲水性能.为了达到最佳的亲水修饰效果,实验探究了多巴胺自聚合的适宜条件,并对修饰膜的亲水性、表

面形貌、修饰膜的耐久性能以及修饰层与基底间的剥离强度进行了相应的研究. 这种修饰方法简单有效, 修饰层不破坏基体的结构, 并能稳定持久地黏附在基体表面, 为构建亲水耐久性功能界面

提供了实验依据. 同时, 修饰层为 PP 膜表面带来丰富的官能团, 这些官能团能与有机聚合物及生物分子发生二次反应, 为进一步制备功能化 PP 膜提供了思路.

REFERENCES

- 1 Lee H, Scherer N F, Messersmith P B. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 29: 12999 ~ 13003
- 2 Lee H, Dellatore S M, Miller W M, Messersmith P B. Science, 2007, 318: 426 ~ 430
- 3 Waite J H. Nat Mater, 2008, 7: 8 ~ 9
- 4 Burzio L A, Waite J H. Biochemistry-US, 2000, 39: 11147 ~ 11153
- 5 van der Leeden M C. Langmuir, 2005, 21: 11373 ~ 11379
- 6 Xu Youyi (徐又一), Jiang Jinhong (蒋金泓), Zhu Liping (朱利平), Zhu Baoku (朱宝库). Membrane Science and Technology (膜科学与技术), 2011, 31(3): 32 ~ 38
- 7 Fei B, Qian B, Yang Z, Wang R, Liu W, Mak C, Xin J. Carbon, 2008, 46: 1792 ~ 1828
- 8 Wang J, Xiao L, Zhao Y, Wu H, Jiang Z. J Power Sour, 2009, 192: 336 ~ 343
- 9 Yu F, Chen S, Chen Y, Li H, Yang L, Chen Y, Yin Y. J Mol Struct, 2010, 982: 152 ~ 161
- 10 Pan F S, Jia H P, Qiao S Z. J Membr Sci, 2009, 341: 279 ~ 285
- 11 Bourmaud A, Riviere J, Duigou A L, Raj G, Baley C. Polymer Testing, 2009, 28: 668 ~ 672
- 12 LaVoie M J, Ostaszewski B L, Weihofen A. Nat Med, 2005, 11: 1214 ~ 1221
- 13 Lee H, Junsung R, Messersmith P B. Adv Mater, 2009, 21: 431 ~ 434
- 14 Zhu Liping (朱利平), Xu Youyi (徐又一), Xi Zhenyu (奚振宇), Zhu Baoku (朱宝库). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (4): 394 ~ 397
- 15 Xi Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, Wang Y, Zhu B K. J Membr Sci, 2009, 327: 244 ~ 253
- 16 Yu M, Hwang J, Deming T J. J Am Chem Soc, 1999, 121: 5825 ~ 5826
- 17 Poirier G E, Pylant E D. Science, 1996, (272): 1145 ~ 1148

HYDROPHILIC MODIFICATION ON SURFACE OF POLYPROPYLENE FILMS WITH POLYDOPAMINE

Ming-yi Chen, Yang Zhang, Bian-ying Wen

(School of Material and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

Abstract Based on the strong adhesive behavior of polydopamine on solid surface, PP film were modified *via* dispersing in a dopamine solution at room temperature. The properties of modified films were mainly characterized by contact angle measurements (CA) and scanning electron microscopy (SEM). The peeling strength was measured using a T-peel test performed on an electronic universal testing machine. The results of CA showed that the hydrophilic properties of the film could be controlled by adjusting pH value, dopamine concentration and reaction time. The effects of polydopamine on film surface morphologies were investigated by SEM. The contact angle reduced from 105° to about 63° under the reaction conditions of pH 8.5, the concentration at 2.0 g/L for 24 h, which meant the hydrophilicity of PP films was significantly improved by the attachment of polydopamine. The durability of the modified layer was also investigated. The results indicate that the modified surface could retain its hydrophilic properties after immersing in water at 60 °C for 48 h or in a solutions of pH values between 1.0 and 10.0. There was no polydopamine dreg evidently split away from the PP film after durability test. Moreover, the peeling strength between polydopamine and PP film was about (25.3 ± 3.0) N/m.

Keywords Polydopamine, Polypropylene, Surface modification