中国科学: 化学 2021 年 第 51 卷 第 2 期: 213 ~ 223
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 C–H键催化活化专刊

有机聚合物材料表面受限光感应C–H键转换反应研究进展

王印典, 张先宏, 王力, 赵长稳*, 陈冬, 刘莲英, 马育红, 杨万泰*

北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029
*通讯作者, E-mail: zhaocw@mail.buct.edu.cn; yangwt@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2020-08-31; 接受日期: 2020-10-14; 网络版发表日期: 2020-12-09

摘要 有机聚合物材料普遍具有表面能低和反应惰性的特点, 限制了其在光、电、分离、生物医用等高端领域的应用. 表面改性是有机高分子材料高性能化的重要手段, 其涉及的核心科学问题是表面C–H键的活化/转换化学. 光化学反应具有快速高效、化学选择性高、环境友好、可低温反应、时间/空间精确可控等特点, 在有机聚合物材料表面改性上具有突出优势. 本文介绍了本课题组多年来在有机聚合物材料表面受限光感应C–H键转换反应方面的研究进展, 系统介绍了此类反应的机理, 以及在生长/固定无机、导电材料、生物分子等方面的应用, 并展望了光感应C–H键转换反应今后的发展方向.

关键词 有机高分子材料, 光化学反应, 表面改性, C–H键转换, 受限反应

1 引言

自20世纪初期, 以石油为原料的合成有机高分子材料的问世极大地改变了人们的生活方式, 目前其体积产量早已超过了金属材料, 在人们衣、住、行及日常生活中发挥不可替代的作用. 然而, 高分子材料在实际使用中存在两个具普遍性的特点, 即表面能低和反应惰性, 造成该类材料表面难印刷、难粘接、产生静电、生物相容性差、缺乏反应位点等诸多问题[1]. 尤其在涉及生物[2,3]、电子[4,5]、光学[6,7]等高技术领域时, 此类表界面问题显得更为突出. 因此, 开发合适的高分子材料表面功能化/活化方法, 对实现聚合物表面高性能化, 满足迅速发展的信息材料、生物材料、国防材料、环保材料等领域的需求, 具有重要意义[8~10].

合成高分子材料, 特别是聚烯烃, 主要由C–C键和C–H键构成. 如果针对主链C–C键开展表面修饰反应, 会导致C–C键断裂, 从而影响材料的表面乃至本体性能. 而大部分聚合物材料的最外层表面具有丰富的C–H键[11,12], 可以提供高密度的反应位点用于基团转换, 且不会造成高分子的断链. 因此, 有必要开发出可以将聚合物材料表面的C–H键高效、选择性转换成特定功能基团或聚合物链的化学体系, 以满足光、电、分离、生物医用等高端用途对聚合物材料表面性能的需求. 虽然目前工业和实验室已经开发出了包括干湿氧化[13]、电晕[14]、等离子体处理[15]、超声处理[16]、臭氧处理[17]、高能辐射接枝[18]等多种聚合物材料的表面改性方法, 但这些方法大多会引起表面C–H键以外的其他化学键的解离, 导致表面引入基团结构不可

引用格式: Wang Y, Zhang X, Wang L, Zhao C, Chen D, Liu L, Ma Y, Yang W. Advances in surface confined C–H bonds photo-transformation of organic polymer materials. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 213–223, doi: 10.1360/SSC-2020-0162

© 2020 《中国科学》杂志社

控(如等离子体处理引入多种极性基团)、蚀刻或形态改变等问题. 在有机化学领域, 利用不同的催化剂, 如过渡金属配合物[19,20]、酶[21]和纯有机化合物[22]等, 已经开发出了多种有效的针对有机小分子中C–H键选择性转换的方法. 然而, 此类方法却并不适用于有机聚合物材料表面C–H键的选择性活化. 这主要是由于聚合物材料表面C–H键的反应活性与自由小分子中C–H键的反应活性并不相同, 在材料表面处于一种"冻结"的状态, 就反应体系而言, 属非均相表/界面C–H键转换反应, 或固体表面最外层聚合物侧链上H原子转换反应, 故其难度更大. 因此, 发展新的高效/快速, 高选择性表面C–H键转换反应仍然是一个巨大挑战.

2 有机聚合物材料表面受限光感应C–H键转换化学

与其他方法相比, 光化学反应具有快速高效、化学选择性高、环境友好、可低温反应、时间/空间精确可控等特点, 并且可以通过不同波长、强度、照射次数和照射距离(吸收紫外线的材料或溶液的厚度)的选择, 调节输入的辐照能量, 因此在有机高分子材料表面C–H键转换反应上有着独特的优势[23].

光化学对有机高分子材料表面C–H键的修饰可以分为两种不同的方式. 当输入光子的能量高于C–H键键能时, 光子的轰击会直接导致C–H键的断裂, 由此产生的表面自由基进一步与活性物质反应, 实现官能化, 达到表面修饰的效果. 波长在200~400 nm之间的紫外光(UV)的能量约为302~407 kJ/mol, 而真空紫外光(VUV)在172 nm处的能量约为695.7 kJ/mol. 有机分子中C–C、C–O和C–H键的键能分别为348、358和413 kJ/mol[24]. 因此, 选用200 nm以下的高能紫外光可以直接有效地断裂C–H键, 但是也会破坏C–H键以外的其他化学键, 从而降低化学选择性, 导致光降解等问题. 与直接导致C–H键断裂的高能辐射不同, 使用200 nm以上的光可以达到更温和、更有选择性的效果. 在这个波段范围内, 由于能量势垒较高, 光子轰击很难(或者需要较长的时间才能)直接切断C–H键. 在此情况下, 通过引入可被光激发的光敏剂, 在辐照能量较低时也可产生活性中间体, 进而发生自由基转移、夺氢或插入C–H键等反应[25,26]. 该过程对其他化学键基本没有影响, 由此可以实现有机高分子材料表面C–H键的选择性转换.

由于表面光化学反应属于具有液/固界面的非均相反应, 因此使用传统光化学方法反应效率较低, 大部分的光能量被副反应消耗. 本课题组多年来致力于以表面光化学反应为中心的有机高分子材料表面改性研究, 针对此类非均相表/界面反应的特点, 提出了"表面受限反应"概念和实施方法, 使光敏剂及反应试剂通过界面吸附或三明治结构限制以超薄层(纳/微米)被束缚于聚合物制品表面, 解决了"激发态淬灭"和表面H原子难以被有效碰撞的难题, 提高了光反应效率和速度, 由此开发出了系列原创受限光感应表面C–H键转换新反应, 可将有机高分子材料表面H原子转换成单层羟基、胺基、环氧基、羧基、糖基等多种官能团[27]. 本文将总结并介绍此类方法涉及的反应机理及改性聚合物表面在生长/固定无机、金属材料、生物分子等方面的应用.

2.1 受限光催化氧化反应(CPO)

在紫外光照射下, 过硫酸盐(如过硫酸铵和过硫酸钾)可以解离形成硫酸根自由基, 在254 nm处量子效率可达最大值(约为0.6)[28,29]. 通常情况下, 所得的硫酸根自由基可以经历典型的自由基相关反应, 如直接夺取表面H原子, 或是与水分子反应形成羟基自由基, 然后进一步氧化有机基材[30~32], 但最终会产生羟基、羰基等混杂的表面极性基团, 不能引入单一表面官能团. 杨鹏等[33]基于"表面受限反应"理论, 开发了一种高效、选择性在有机高分子材料表面引入单一硫酸根基团的新方法(图1). 该方法不像传统的有机光化学反应那样将聚合物材料浸入反应液中, 而是通过将非常薄的过硫酸盐水溶液层(微米)涂覆在两个聚合物膜之间, 形成"三明治结构". 聚合物表面上的超薄层溶液有效地缩短了光辐照路径, 并扩大了光敏剂溶液(过硫酸盐)与聚合物的有效接触面积. 此时, 光化学反应的速率和程度, 甚至反应路线和形成的产物与常

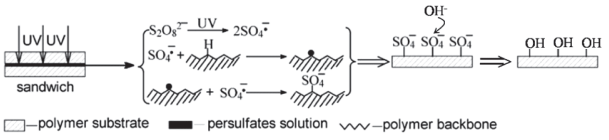


图 1 CPO反应机理及水解过程[33]

Figure 1 The proposed mechanism of confined photocatalytic oxidation (CPO) by persulfate and subsequent hydrolysis [33].

规光化学反应有着很大的差异. 通过“表面受限反应”路径, 较短的紫外线照射时间就可以使过硫酸盐高效解离形成硫酸根自由基, 进而从聚合物表面夺取氢原子形成表面自由基, 然后表面自由基与硫酸根自由基偶合, 最终将硫酸根基团共价连接至聚合物基材表面, 且改性反应并不改变聚合物的表面形貌. 此反应被命名为“受限光催化氧化反应”(CPO). 该反应可以在短时间内(<120 s)将多种聚合物材料(聚烯烃、聚酯、橡胶等)表面转换为具有高度亲水性的硫酸根修饰表面, 并且可以进一步通过硫酸根的水解反应, 制备羟基修饰表面.

2.2　光感应铈盐循环氧化反应(PCCR)

如前文所述, 波长200 nm以上的紫外光不能直接有效地断裂C–H键, 但通过引入合适的光敏剂, 就可以通过光激发的次级反应激活C–H键. 基于“表面受限反应”理论, 黄振华等[34]将无毒的$CeCl_3$/HCl水溶液以薄层置于聚合物基材表面并用UV光照射时, 首先Ce^{3+}经光氧化形成Ce^{4+}, 然后原位形成的Ce^{4+}氧化断裂聚合物表面C–H键形成表面自由基, 同时Ce^{4+}被还原为Ce^{3+}并释放H^+ (图2), 这样就构成了一个新的光感应铈盐循环氧化反应(photoinduced cerium recycling redox, PCRR). 该反应体系一方面避免了Ce^{4+}与还原剂共存时的不稳定性, 另一方面有利于高效地产生表面自由基, 是一种可持续的化学修饰方法. 形成的表面自由基可以通过偶合或引发反应, 将聚合物表面的C–H键直接转换为小分子官能团和聚合物刷. 此外, 由于紫外光入射深度低的特点, PCRR反应可以限制在基材的外表面, 而不会影响材料的本体性能, 有望成为一种绿色经济的工业用聚合物表面改性方法.

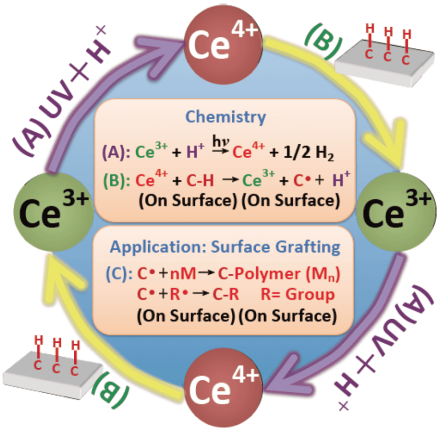


图 2　光感应铈盐循环氧化反应(PCRR)反应原理[34] (网络版彩图)

Figure 2　The photoinduced cerium recycling redox (PCRR) reaction for surface modification of polymer [34] (color online).

2.3　基于夺氢型光反应的表面C–H键转换

在典型的夺氢型光化学反应中, 含羰基的光敏剂首先吸收光子被激发为单重态, 随后通过系间窜越(ISC)转换为具有更长寿命的三重态, 进而可以从聚合物表面的C–H键中夺取氢原子从而形成表面自由基, 然后表面自由基和反应体系中的其他活性物质(如光敏自由基、功能分子自由基或单体)反应, 实现对聚合物表面C–H键的选择性转换[35]. 基于此机理的光敏剂主要包括丙酮、二苯甲酮、异丙基硫杂蒽酮和其他芳基酮.

2.3.1　丙酮

虽然丙酮也含有光敏性的羰基, 但其并不是高效的光敏剂. 为提高丙酮的光反应效率, 杨鹏等[36]提出了一种基于丙酮夺氢型光反应的有机高分子材料表面C–H键转换方法(图3). 该方法的核心在于在“表面受

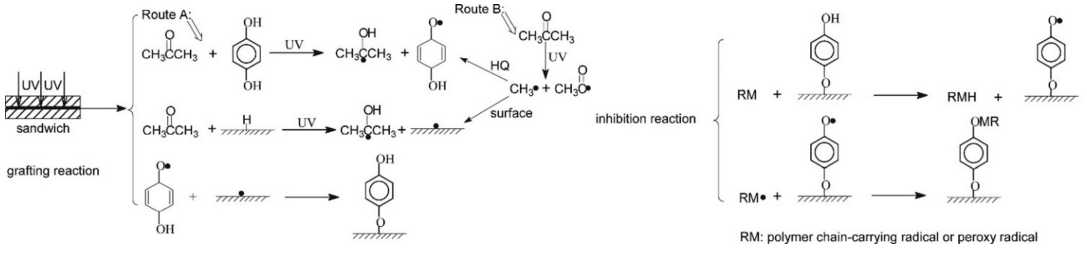


图 3　丙酮夺氢型光感应表面C–H键转换反应的机理以及阻聚机制[36]

Figure 3　The proposed reaction routes for phototransformation of C–H bonds by acetone and the subsequent use of the product as a polymer-supported inhibitor [36].

限”条件下, 大量丙酮分子可以在短时间内被光有效激发, 形成三重态, 进而从聚合物基材表面夺取H原子以产生表面自由基. 同时三重态的丙酮分子也可以从对苯二酚(HQ)的羟基中夺取H以产生苯氧自由基, 后者再与表面自由基偶联, 从而将HQ引入到基材表面. 所得的功能膜可以用作载体型阻聚剂(PSI), 能够有效抑制苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的热聚合. 也可以用作自由基捕获剂, 偶联聚丙烯酸链自由基以形成表面聚合物刷[37].

在此基础上, 选择带有不同官能团的苯酚衍生物, 通过相同机理可将氨基、磺酸基、羟基、巯基和氨基酸等官能团引入有机聚合物基材的表面[38,39]. 通过氨基与茚三酮、巯基吸附金纳米粒子等反应, 证明了这些官能团可以进行相应的化学反应, 并且实验表明引入的官能团在常温水溶液中能够长期稳定存在, 具有较好的耐久性.

2.3.2 二苯甲酮(BP)

由于BP具有较好的化学稳定性、光敏性且价格低廉易得, 已被广泛应用于光接枝聚合[40]和光偶联反应[41]中. 用于C–H键表面夺氢反应时, BP的激发波长较长(通常为365 nm左右), 此波长的紫外光对生物活性物质的伤害较小, 有利于生物分子的固定/修饰.

基于BP的C–H键光化学选择性修饰可分为三种主要途径(图4). 第一种方法是将一个功能R基团连接到BP的苯环上, 然后通过光反应使被激发的BP夺取聚合物表面C–H键的H原子, 形成表面自由基和BP自由基, 两者偶合即可将BP键合在基材表面, 同时也实现了R基团的引入; 第二种途径是首先利用BP夺氢反应形成表面自由基, 后者与体系中的其他携带官能团的物质发生偶合反应, 实现表面官能化; 最后一种方法是将BP偶联在表面上, 然后通过BP与携带功能基团分子的偶联反应实现表面修饰.

由于BP的光致夺氢反应可通过自由基偶联将C–H键转换为C–BP, 已被广泛用于光层合、光交联, 以及光或热引发的活性自由基表面接枝聚合等领域[42~47]. 例如, 当通过图4 (途径II)将BP偶合到聚合物表面上时, 在热或UV光作用下, 表面偶联的BP半频哪醇基团可以发生可逆的解离/偶合反应, 从而允许乙烯基单体的连续插入, 形成以BP半频哪醇为活性休眠端基的表面引发活性接枝聚合反应. 该方法不仅具有传统的紫外光接枝聚合的优点, 而且由于其活性聚合特征, 对接枝密度和接枝聚合物结构也有很好的控制性[23,25].

与其他光敏剂分子相比, BP具有较长的三线态寿命(约7.7×10^{-3} s)[48]. 基于此特性, 张正东等[43~45]发现BP吸收光子被激发, 和随后的化学反应(夺氢及自由基偶合)可以从时间/空间上被分开, 即激发态的BP分子可以在流体(气/液)的驱动下扩散至远距离且没有光照的聚合物基材区域并完成表面夺氢-偶合反应, 将远程暗区光反应后的基材放入单体的热接枝溶液中, 同样能够达到对基材表面改性的目的(图5), 是一种新的表面改性方法, 称之为“远程暗区表面光改性技术”. 该远程暗区光反应及后续的热接枝反应过程与等离子体引发的接枝聚合类似, 聚合物基材首先接受紫外光的预处理, 再在一定的条件下(高温或紫外光照)于单体溶液中发生接枝聚合反应, 在基材表面生成接枝链, 从而达到改性的目的. 由于以上所述的相似性, 还可

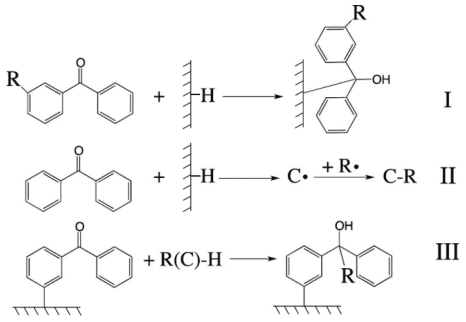


图 4 BP引发光感应C–H键转换反应的三种典型反应路线

Figure 4 Three typical reaction routes for phototransformation of C–H bonds to C–R bonds based on BP.

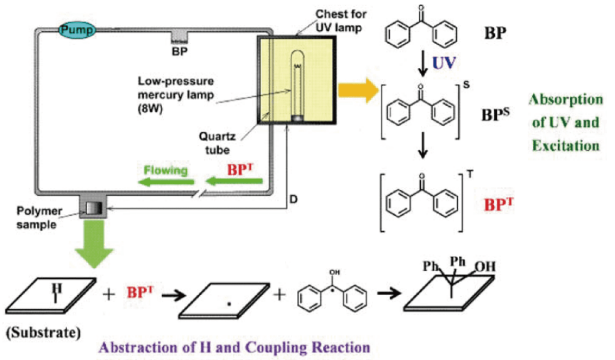


图 5 远程暗区光反应机理[45] (网络版彩图)

Figure 5 The mechanism of remote photochemical reaction [45] (color online).

将远程暗区表面光改性技术命名为“光活化类等离子体技术”, 该方法可应用于部分区域难以光照的形状复杂的有机聚合物材料装置的表面改性(外部和内部).

2.3.3　异丙基硫杂蒽酮(ITX)

在光固化领域, ITX常和叔胺类试剂复配用作高效的光引发剂. 当用于表面光反应时, ITX的反应机理与BP类似(图6)[49], 即首先被UV激发形成单线态, 然后经过ISC变为三线态, 进而通过夺氢-偶合反应, 引入表面ITX半频哪醇基团(ITXSP)将有机基材表面的C–H键转换为C-ITXSP[50]. 表面偶联的ITXSP基团具有较大的立体位阻, 其最大吸收波长红移到了可见光区[51,52], 通过可见光辐照即可实现ITXSP的可逆解离/偶合反应, 进一步发生可见光引发的表面活性接枝聚合. 与传统光接枝常用的紫外光辐照相比, 可见光的波长更长, 能量相对较低, 具有良好的辐照安全性, 且对生物分子无伤害, 在生物相关领域具有广阔的应用前景[53].

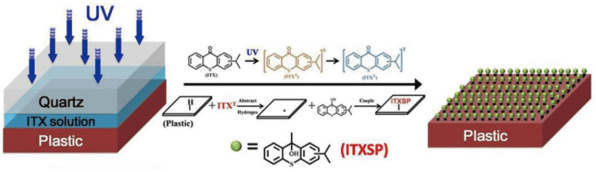


图 6　ITX在聚合物基材表面光反应的示意图[49] (网络版彩图)

Figure 6　Scheme of photo-reduction reaction of ITX on LDPE [49] (color online).

3　受限光感应表面C–H键转换反应的应用

3.1　沉积导电聚合物

通过CPO方法在聚合物基材表面引入硫酸根阴离子, 可以极大地改善表面亲水性, 在改性过程中使用掩模进行区域控制, 可以制备出图案化的亲水/疏水混合聚合物表面, 应用于导电聚合物的沉积. 杨鹏等[54]通过上述方法在聚合物基材表面实现了导电高分子聚苯胺(PANI)的沉积(图7), 所得图案主要取决于聚合物基材的类型. 对于聚酰亚胺(PI)或聚丙烯(PP), PANI的沉积是非选择性的, 通过剥离疏水区域上的PANI层, 可以使PANI层保留在亲水区域上, 从而形成与曝光区域一致的正图案. 对于改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材, PANI可以选择性沉积到疏水区域形成与曝光区域互补的负图案.

在此基础上, 梁杰等[55]通过CPO方法在双向拉伸聚丙烯(BOPP)基材表面引入硫酸根, 以$FeCl_3$为氧化剂, 原位氧化聚合沉积导电聚合物聚(3,4-乙烯二氧噻吩) (PEDOT). 通过调控$FeCl_3$溶液的放置时间和反应物浓度等条件, 可以制备出具有纳米微纤形貌(纳米棒或纳米线)的PEDOT薄膜, 得到高透明度(90%)的PEDOT-BOPP柔性导电复合膜, 其电导率(300 S/cm)明显优于颗粒形貌的PEDOT薄膜. 相比于电化学沉积与化学气相沉积, 该方法制备的PEDOT-BOPP复合膜透明性更高, 制备方法也更简单.

3.2　沉积无机氧化物

除了有机聚合物, 所得的硫酸根阴离子和羟基图案化表面也可用于沉积功能性无机材料. 例如, 利用CPO方法, 结合光掩模, 可以将锐钛矿型TiO_2选择性地沉积在基材的亲水性区域上[56], 得到具有较高结合强度和保真度的正图案, 同样通过改变反应条件也可以将TiO_2选择性沉积在疏水区域上以形成负图案(图8). 这种负图案可制造大面积(mm^2)互连的TiO_2微网络, 用于柔性光掩模和大/中微TiO_2膜的制备. 使用制备的负TiO_2薄膜作为柔性光掩模, 可以在BOPP表面上进行聚丙烯酸的图案化光接枝. 该方法的创新之处在于它能够在不使用复杂光刻和无尘室的情况下制备出无机氧化物的正负图案, 从而提供了一种简单、快速且低成

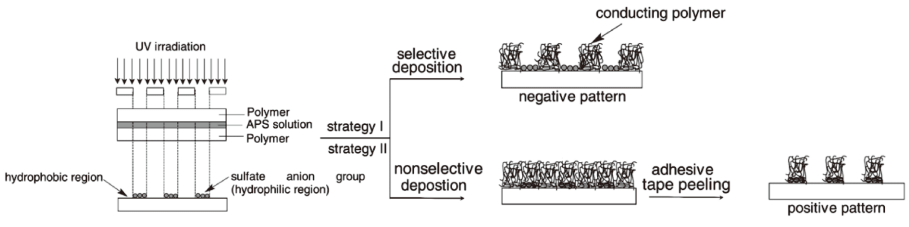


图 7　在聚合物基材制备PANI图案的示意图[54]

Figure 7　Schematic illustration of fabricating PANI pattern on polymer substrates [54].

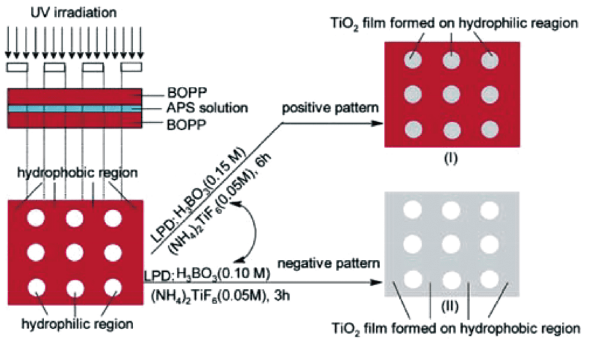


图 8 BOPP膜表面制备TiO_2正负图案的示意图[56] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic illustration of fabricating positive and negative TiO_2 micropatterns on BOPP films [56] (color online).

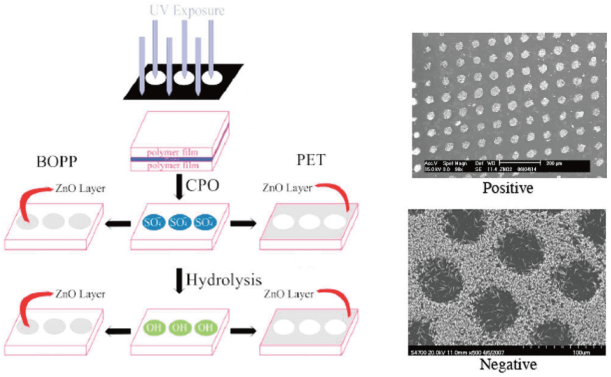


图 9 图案功能化聚合物表面选择性生长ZnO示意图[57] (网络版彩图)

Figure 9 The growth scheme of a ZnO layer on patterned functionalized polymer surfaces [57] (color online).

本的在柔性塑料上制造大面积电子元件的方法.

该方法同样可用于在聚合物基材上生长ZnO[57]. 在BOPP的硫酸化和羟基化区域选择性地获得直径为500~750 nm, 长度为2.5 mm的棒状ZnO膜, 从而产生正图案. 另一方面, 对于诸如PET这样的反应性聚酯, ZnO棒选择性地保留在未改性的原始区域上, 从而形成负图案(图9). 与复杂的光刻工艺不同, 该方法不需要使用正性或负性光致抗蚀剂, 也避免了化学蚀刻过程中的腐蚀.

3.3 柔性有机/无机复合膜

利用CPO法将羟基引入到聚合物薄膜表面, 在此基础上可将在各个领域有着重要应用的SiO_x无机层通过溶胶-凝胶法以共价键键接在聚丙烯膜表面, 制备得到柔性及表面极端平整的有机/无机复合膜[58]. SiO_x涂层的厚度可在纳米至微米尺寸范围内调控. 该SiO_x表面含有丰富的具有较强反应活性的Si–OH基团, 并且不易因翻转丧失活性, 表面亲水性良好. 例如, 相比于纯的BOPP膜, 制备的BOPP/SiO_x复合膜的透明性并未明显降低, 而其氧气的透过率明显降低, 可以用于高阻隔性的食物包装材料[58,59].

二氧化钛具有稳定性好、光效率高和不产生二次污染等特点, 被认为是最有应用前景的进行工业或生活污水处理的光催化剂之一. 然而, TiO_2颗粒的回收也是实际应用需要解决的问题. 目前常用的方法是将TiO_2颗粒固定在无机或有机基材上. 与无机基材相比, 有机基材具有柔性和质轻的突出优点, 但是也存在容易被所负载的TiO_2降解的问题. 结合上述研究基础, 姚晓丽等[60]提出了一种三层结构且具有光催化性能的柔性膜的制备方法, 即首先在聚合物基材表面制备一层SiO_x过渡层, 进而在其表面沉积纳米TiO_2层(图10), 此结构既可以起到保护有机聚合物基底的作用, 又可以使其很好地发挥光催化的功效. 制备得到的复合膜具有典型的TiO_2光感应表面疏水-亲水转变的特性, 并能够光催化有机污染物甲基橙的降解.

汪炉林等[61]在上述研究基础上提出了一种制备柔性紫外-可见光掩模的技术(图11), 主要包括: (1) 光掩模基材制备. 通过CPO反应对透明聚合物膜或片材如BOPP和PET表面实施光感应羟基化改性形成亲水表面, 再通过溶胶-凝胶法在该表面制备纳米厚度SiO_x层, 得到全透明柔性有机/无机杂化(BOPP/SiO_x和PET/SiO_x)膜. 该基材具有优异的固墨性、防止较大程度的墨水扩散以及墨水在其表面干燥问题. (2) 通过颜料型普通商用喷墨打印机在该基材表面直接打印, 得到通过计算机设计的任意微米级表面图案. 相关参数如墨水与基材的附着力由无机层(SiO_x)来调节, 挡光层(即墨水层)厚度(d=0.5~1.3 μm)、透光性(波长λ<500 nm的光全吸收)及线条宽度(w>50 μm)均可通过设计图案颜色深浅及设计线宽尺寸进行调控. 相比于传统的铬掩模/金属掩模, 这种打印的柔性光掩模制备技术简单快捷、成本低廉、轻薄柔韧. 因此在各种形状的有机基材表面微图案化领域有重要的实际应用价值.

在柔性光掩模研究基础上, 汪炉林等[62]提出了一种利用柔性梯度光掩模对表面光反应调控, 在有机聚

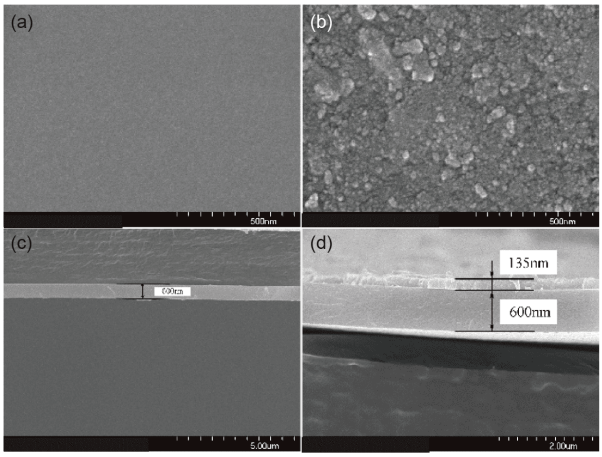


图 10　在BOPP/SiO_x上沉积前(a, c)后(b, d)的二氧化钛的扫描电子显微镜图[60]

Figure 10　The scanning electron microscope images of TiO_2 layer before (a, c) and after (b, d) depositing on BOPP/SiO_x [60].

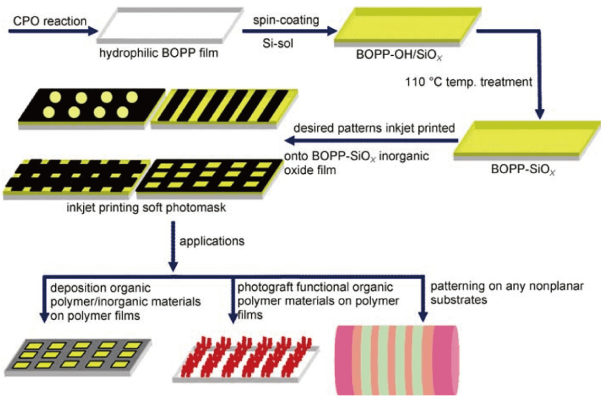


图 11　柔性光掩膜的制备与应用[61] (网络版彩图)

Figure 11　Scheme for generating inkjet printing soft photomask and its applications [61] (color online).

合物膜表面构筑表面能、接枝层厚度或接枝链密度呈梯度分布的方法. 其具体原理如下: 将从左到右颜色由深到浅呈梯度变化的色阶图案通过喷墨打印机直接打印到透明的BOPP/SiO_x杂化膜表面, 得到一种透过光强呈梯度分布的光掩模, 利用此掩模控制, 由CPO反应可得到表面能呈梯度分布的表面; 由表面受限光接枝丙烯酸(AA)聚合得到厚度呈梯度分布的表面以及由表面沉淀接枝丙烯酰胺(AM)聚合得到接枝密度呈梯度分布的表面. 该策略是一种通用的普适方法, 适用于任何由光场(紫外或可见光)引发的表面小分子或表面接枝聚合反应, 在无机或有机材料表面制备性能(表面能、密度或厚度)呈梯度分布的表面.

3.4　生物应用

如上所述, 材料表面的羟基化改性不仅可以改善亲水性, 还能够作为模板进行后续的硅烷偶联反应, 引入多功能官能团. 基于CPO方法, 可以便捷地实现聚合物基材的表面羟基化, 从而引入氨基、环氧基等活性基团. 例如, 甘胜华等[63]利用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)与羟基化聚丙烯图案化改性表面之间的偶联反应, 在聚丙烯基材上引入高密度伯胺基团微阵列. 通过戊二醛(GA)和胺基之间的缩合反应将胺基转换为醛基后, 可以有效地将免疫球蛋白(IgG)固定在表面上形成微阵列, 用于目标蛋白检测.

陈睿超等[64]通过CPO法在环烯烃共聚物(COC)表面开发了一种新的制备微阵列芯片的策略. 首先通过CPO法在COC表面修饰上羟基, 进而通过硅烷偶联反应将环氧基引入到COC表面. 随后将DNA探针点在改性表面上, 并通过环氧基和氨基之间的反应实现DNA固定. 不同浓度的DNA探针在COC表面上的固定效率与传统的环氧官能化载玻片相当, 并可成功实现与互补链的杂交反应. 这种简单的方法在构建低成本聚合物生物芯片方面具有巨大潜力.

表面引发原子转移自由基聚合(ATRP)是聚合物表面改性的重要方法, 其中表面引发位点的固定是接枝聚合的关键步骤, 但聚合物基材表面并没有可以与常用引发基团反应的活性位点(氨基和羟基), 通常需要复杂的过程来实现引发基团的固定. 李春燕等[65]基于苯酚衍生物的表面C–H键光转换技术, 通过掩膜将ATRP引发位点(α-溴代对羟基苯乙酮, BHAP)图案化固定在聚合物基材的表面(图12), 进而分别引发甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)的ATRP接枝聚合, 得到图案化的复合膜, 并用于蛋白质微阵列的制备. 该方法路线简单、反应快速, 可以一步实现ATRP引发基团的图案化固定.

如上文所述, 通过夺氢型光反应可以在聚合物基材的表面偶联上ITXSP休眠基, 其在可见光辐照下可以引发表面接枝聚合制备高度交联的聚乙二醇(PEG)水凝胶接枝层, 用于酶的原位包埋固定化. 与传统水凝胶相比, 该共价接枝型PEG水凝胶层具有均匀致密、厚度可控、亲水不溶胀、抗蛋白质非特异性吸附及细胞黏附、表面残留休眠基可二次引发接枝等特点[49], 并且反应可在室温、水溶液及可见光等温和条件下进

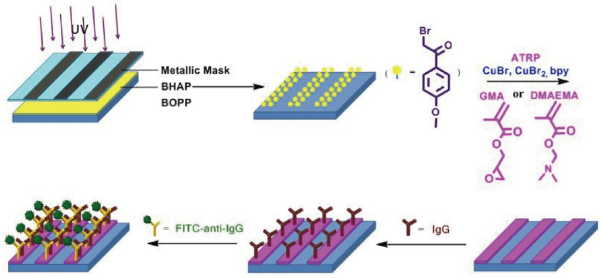


图 12 BOPP膜图案化固定引发位点及进行ATRP接枝聚合固定化蛋白示意图[65] (网络版彩图)

Figure 12 Schematic illustration of the ATRP processes on BAHP-functionalized BOPP films and their resultant protein immobilization [65] (color online).

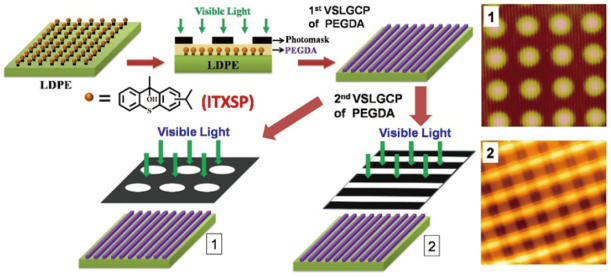


图 13 可见光活性交联接枝聚合制备复杂结构微阵列示意图[73] (网络版彩图)

Figure 13 Hierarchical microarray prepared by visible light induced living crosslinking graft polymerization [73] (color online).

行, 非常适合酶及蛋白质的高效包埋固定[66~72]. 此外, 利用该接枝聚合反应区域可控和活性特征, 可以在聚合物基材表面构筑具有多重阵列结构的复杂微阵列(图13), 为多蛋白固定和检测提供了新思路和新方法[73].

4 总结与展望

综上所述, 通过合适的策略, 小分子有机(蒸气/液体)光化学可以扩展到非均相的表/界面体系, 从而开发出以光驱动表/界面C–H键转换反应为中心的系列新反应, 不仅丰富了有机/聚合物合成和改性化学的内容, 并在解决有机材料表/界面问题中发挥至关重要的作用. 尽管如此, 该领域未来的发展仍需解决以下问题: (1) 与等离子或电晕处理相比, 紫外光(200~400 nm)在聚合物中的入射深度明显更大(1 μm左右), 并不适用于某些超薄材料的单面修饰. 因此, 需要开发新的技术以降低改性反应的深度. (2) 开发更为快速的光化学反应. 光化学反应可以突破热化学反应的限制, 具有活化能低、反应速度快的优势. 然而, 与电晕或等离子体处理(几秒钟完成)相比, 大多数光化学改性仍需要相对较长时间(几十到几百秒), 故需要在保证反应效率前提下进一步提高光化学速度. (3) 开发适用于高惰性高分子材料的表面光化学改性新反应. 对于全氟聚合物(C–F键)、聚碳酸酯和聚酰亚胺(只含sp^2杂化C的高键能C–H键)等材料, 目前仍缺乏简单有效的紫外光(波长200 nm以上)激发的表面改性反应和方法. (4) 开发更为绿色环保的表面光化学反应. 目前的许多光化学改性方法仍然需要使用有毒光敏剂、有机溶剂和高功率紫外光源, 存在环境污染和能耗高的缺点. 因此, 有必要开发更为环保的低毒/无毒光敏剂, 减少或避免有机溶剂的使用, 并开发更低功耗的光源设备. (5) 更科学合理、准确的改性表面表征方法. 对于半结晶聚合物材料而言, 其通常具备复杂的表面特性, 同时包含在C–H键光转换反应中具有不同反应活性的结晶和非晶区域. 因此, 开发更为先进的表面表征和分析工具, 以准确表征官能团在聚合物表面上的分布状态、密度及均匀性等方面, 对受限光感应表面C–H键转换反应的进一步发展具有重要意义.

参考文献

1 Nemani SK, Annavarapu RK, Mohammadian B, Raiyan A, Heil J, Haque MA, Abdelaal A, Sojoudi H. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1801247
2 An Z, Dai F, Wei C, Zhao Y, Chen L. *J Biomed Mater Res*, 2018, 106: 2869–2877
3 Ke Y, Liu C, Zhang X, Xiao M, Wu G. *Macromol Mater Eng*, 2017, 302: 1700258
4 Yoon MH, Kim C, Facchetti A, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 12851–12869
5 Zhang FT, Xu L, Chen JH, Zhao B, Fu XZ, Sun R, Chen Q, Wong CP. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 2075–2082
6 Chien CY, Chen YH, Chen RY, Yang H. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 789–796
7 Kumar A, Yerva SV, Barshilia HC. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, 155: 184–193
8 Jaganathan SK, Balaji A, Vellayappan MV, Subramanian AP, John AA, Asokan MK, Supriyanto E. *J Mater Sci*, 2015, 50: 2007–2018

9 Amirilargani M, Sadrzadeh M, Sudhölter EJR, de Smet LCPM. *Chem Eng J*, 2016, 289: 562–582
10 Miller DJ, Dreyer DR, Bielawski CW, Paul DR, Freeman BD. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 4662–4711
11 Herrerías CI, Yao X, Li Z, Li CJ. *Chem Rev*, 2007, 107: 2546–2562
12 Laufer AH, Fahr A. *Chem Rev*, 2004, 104: 2813–2832
13 Lee JA, McCarthy TJ. *Macromolecules*, 2007, 40: 3965–3969
14 Louzi VC, Campos JSC. *Surfs Interfaces*, 2019, 14: 98–107
15 van Deynse A, Cools P, Leys C, Morent R, de Geyter N. *Surf Coat Tech*, 2015, 276: 384–390
16 Dotto GL, Cunha JM, Calgaro CO, Tanabe EH, Bertuol DA. *J Hazard Mater*, 2015, 295: 29–36
17 Liu J, He L, Wang L, Man Y, Huang L, Xu Z, Ge D, Li J, Liu C, Wang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 30576–30582
18 Shen L, Feng S, Li J, Chen J, Li F, Lin H, Yu G. *Sci Rep*, 2017, 7: 2721
19 Landaeta VR, Rodríguez-Lugo RE. *J Mol Catal A-Chem*, 2017, 426: 316–325
20 Woźniak Ł, Cramer N. *Trends Chem*, 2019, 1: 471–484
21 Zhang RK, Chen K, Huang X, Wohlschlager L, Renata H, Arnold FH. *Nature*, 2019, 565: 67–72
22 Sun CL, Li H, Yu DG, Yu M, Zhou X, Lu XY, Huang K, Zheng SF, Li BJ, Shi ZJ. *Nat Chem*, 2010, 2: 1044–1049
23 Ma Y, Liu L, Yang W. *Polymer*, 2011, 52: 4159–4173
24 Tanaka S, Naganuma Y, Kato C, Horie K. *J Photopol Sci Technol*, 2003, 16: 165–170
25 Deng J, Wang L, Liu L, Yang W. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 156–193
26 Zhao C, Ma Y, Liu L, Chen D, Wang L, Yang W. *Polym Mater Sci Eng*, 2014, 30: 164–169 (in Chinese) [赵长稳, 马育红, 刘莲英, 陈冬, 王力, 杨万泰. 高分子材料科学与工程, 2014, 30: 164–169]
27 Yang P, Yang W. *Chem Rev*, 2013, 113: 5547–5594
28 Morgan JLR, Crist RH. *J Am Chem Soc*, 1927, 49: 338–346
29 Crist RH. *J Am Chem Soc*, 1932, 54: 3939–3942
30 Zhang W, Zhou S, Sun J, Meng X, Luo J, Zhou D, Crittenden J. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 7380–7389
31 Dhaka S, Kumar R, Khan MA, Paeng KJ, Kurade MB, Kim SJ, Jeon BH. *Chem Eng J*, 2017, 321: 11–19
32 Xie P, Ma J, Liu W, Zou J, Yue S, Li X, Wiesner MR, Fang J. *Water Res*, 2015, 69: 223–233
33 Yang P, Deng JY, Yang WT. *Polymer*, 2003, 44: 7157–7164
34 Huang Z, Wu Z, Yang P, Yang W. *Chem Eur J*, 2014, 20: 11421–11427
35 Bai H, Huang Z, Yang W. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2009, 47: 6852–6862
36 Yang P, Sun Y, Deng J, Liu W, Zhang L, Yang W. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2004, 42: 4074–4083
37 Yang P, Xie J, Yuan J, Zhang L, Liu W, Yang W. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2007, 45: 745–755
38 Xu J, Ma Y, Xie J, Xu FJ, Yang W. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2011, 49: 2755–2760
39 Xu J, Ma Y, Xie J, Yang W. *Chin J Polym Sci*, 2012, 30: 287–296
40 Sanai Y, Kagami S, Kubota K. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2018, 56: 1545–1553
41 Taskin OS, Temel BA, Tasdelen MA, Yagci Y. *Eur Polym J*, 2015, 62: 304–311
42 Yang W, Rånby B. *Macromolecules*, 1996, 29: 3308–3310
43 Zhang Z, Kong L, Deng J, Luo H, Yang W. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103: 118–124
44 Zhang Z, Kong L, Deng J, Yang P, Yang W. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101: 2269–2276
45 Zhao C, Zhang Z, Yang W. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2012, 50: 3698–3702
46 Ma H, Davis RH, Bowman CN. *Macromolecules*, 2011, 33: 331–335
47 Ma H, Davis RH, Bowman CN. *Polymer*, 2001, 42: 8333–8338
48 Gilmore EH, Gibson GE, McClure DS. *J Chem Phys*, 1955, 23: 399
49 Zhao C, Lin Z, Yin H, Ma Y, Xu F, Yang W. *Sci Rep*, 2014, 4: 4982
50 Sakaguchi Y, Hayashi H, Murai H, I'Haya YJ. *ChemInform*, 1989, 20: 7479–7484
51 Fouassier JP, Allonas X, Burget D. *Prog Org Coat*, 2003, 47: 16–36
52 Corrales T, Peinado C, Catalina F, Neumann MG, Allen NS, Rufs AM, Encinas MV. *Polymer*, 2000, 41: 9103–9109
53 Kuluncsics Z, Perdiz D, Brulay E, Muel B, Sage E. *J Photochem Photobiol B-Biol*, 1999, 49: 71–80

54 Yang P, Xie J, Yang W. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 27: 418–423
55 Liang J, Ma Y, Wang F, Yang W. *Chem Mater*, 2010, 22: 4254–4262
56 Yang P, Yang M, Zou S, Xie J, Yang W. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 1541–1552
57 Yang P, Zou S, Yang W. *Small*, 2008, 4: 1527–1536
58 Gan SH, Yang P, Yang WT. *Sci China Chem*, 2010, 53: 173–182
59 Yao X, Ma Y, Zhao C, Yang W. *Chin J Polym Sci*, 2013, 31: 333–345
60 Zhao C, Yao X, Ma Y, Yuan P, Yang W. *Appl Surf Sci*, 2012, 261: 436–440
61 Wang LL, Ma YH, Chen MJ, Yao H, Zheng XM, Yang WT. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1695–1704
62 Wang L, Ma Y, Zhou H, Yang W. *Acta Polymica Sin*, 2011, 011: 509–515 [汪炉林, 马育红, 周昊, 杨万泰. 高分子学报, 2011, 011: 509–515]
63 Gan S, Yang P, Yang W. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 1238–1243
64 Chen R, Ma Y, Zhao C, Lin Z, Zhu X, Zhang L, Yang W. *RSC Adv*, 2014, 4: 46653–46661
65 Li CY, Xu FJ, Yang WT. *Langmuir*, 2013, 29: 1541–1550
66 Zhu X, Ma Y, Zhao C, Lin Z, Zhang L, Chen R, Yang W. *Langmuir*, 2014, 30: 15229–15237
67 Zhang L, Ma Y, Zhao C, He B, Zhu X, Yang W. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 6354–6364
68 Zhu X, He B, Zhao C, Ma Y, Yang W. *Appl Surf Sci*, 2018, 436: 73–79
69 Zhang L, Ma Y, Zhao C, Zhu X, Chen R, Yang W. *J Mater Chem B*, 2015, 3: 7673–7681
70 Zhu X, He B, Zhao C, Ma Y, Yang W. *Langmuir*, 2017, 33: 5577–5584
71 Wang Y, Qi Y, Chen C, Zhao C, Ma Y, Yang W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 44913–44921
72 He B, Zhu X, Zhao C, Wang G, Ma Y, Yang W. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1800212
73 Zhao C, He B, Wang G, Ma Y, Yang W. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37: 1611–1617

Advances in surface confined C–H bonds photo-transformation of organic polymer materials

Yindian Wang, Xianhong Zhang, Li Wang, Changwen Zhao*, Dong Chen, Lianying Liu, Yuhong Ma, Wantai Yang*

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China
**Corresponding authors (email: zhaocw@mail.buct.edu.cn; yangwt@mail.buct.edu.cn)*

Abstract: Organic polymer materials generally exhibit low surface energy and inert surface reactivity, which limits their applications in high-tech fields such as optics, electronics, separation and biomedical materials. Surface modification is an important way to improve the performance of organic polymer materials, and the crucial scientific issue involved is the activation/transformation chemistry of surface C–H bonds. Photochemical reaction has the characteristics including high efficiency and chemical selectivity, environmental friendliness, low reaction temperature and precise temporal/spatial control, which is superior in surface modification of organic polymer materials. Based on the recent progress in our lab, in this review we summarize some strategies of confined photo-transformation of C–H bonds on the surface of organic polymer materials. The mechanism of these reactions and their applications in the growth/immobilization of inorganic oxide, conductive materials and biomolecule are systematically introduced. The future development of this field is also prospected.

Keywords: organic polymer materials, photochemical reaction, surface modification, C–H bonds transformation, confined reaction

doi: 10.1360/SSC-2020-0162