

基于 ARGET-ATRP 法的硅表面接枝 两亲性嵌段聚合物刷的研究^①

闫春娜 刘倩 李继承 刘文磊 程康 王利平

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

摘要 采用电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP),在硅片表面接枝了 PMMA-*b*-PHPA-RhB 两亲性嵌段共聚物刷.通过红外(FT-IR)、核磁共振(¹HNMR)、凝胶渗透色谱(GPC)、接触角(CA)和原子力显微镜(AFM)对产物进行了表征分析.结果表明,溶液中形成的聚甲基丙烯酸甲酯的数均分子量 M_n 为 23 220,分子量分布为 1.24,分子量分布较窄,符合活性自由基聚合的特征;聚合物链活性末端溴的存在证实了聚合过程是按照 ARGET-ATRP 机理进行,硅片表面已成功接枝了结构可控的 PMMA-*b*-PHPA-RhB 嵌段共聚物刷.

关键词 ARGET-ATRP;罗丹明 B;两亲性;嵌段共聚物

中图分类号 TQ311

文献标识码 A

0 引言

1995年,旅美博士王锦山^[1]以氯化亚铜/联吡啶(CuCl/bpy)为催化体系,首次进行原子转移自由基聚合(简称 ATRP)并取得了成功,实现了真正意义上的活性可控自由基聚合. ATRP 可聚合反应的单体种类广泛,反应条件温和且具有很好的可控性,可制备大分子引发剂,分子设计能力强,如能够合成嵌段^[2,3]、梳状、星型^[4]、梯度和超支化^[5,6]等形态的聚合物.但传统 ATRP 存在的最大缺点是需要过渡金属络合物(主要是铜、铁等的卤化物)参与,其在聚合过程中不消耗,难以提纯,最终残留在聚合物中容易导致聚合物老化,且铜盐具有一定的生物毒性,从而限制了材料在某些领域的应用.此外,ATRP 反应对氧气较敏感,必须在一个惰性环境中进行.

为解决传统 ATRP 反应的缺陷,研究者们设计和开发了一系列新型的 ATRP 催化体系.其中,电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP)^[7-9]是在 ATRP 技术上发展起来的新技术,此反应仅需采用微量稳定的金属络合物及环境友好的还原剂调控聚合,反应条件温和,聚合产物中残留的微量金属催化剂仅为 1-50 ppm^[10],可避免后续处理.其发现被视为活性可控聚合工业化研究中的重大突破.

有机-无机杂化材料兼具有机和无机材料的性能,并具有很好的耐热稳定性和相容性,从而引起了人们的广泛关注.在无机材料表面进行原子转移自由基聚合是制备有机-无机杂化材料的有效手段之一^[11,12],该方法在固体表面以自由基聚合的形式生长聚合物刷,从而对其表面进行修饰,赋予基体材料一定的功能,改善无机基底的表面性质,如在 SiO₂^[13]、Si^[14]、TiO₂^[15]、氧化石墨^[16,17](GO)等表面生长不同功能的聚合物.本文采用表面引发的电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP),在硅片表面接枝结构可控的含有罗丹明 B 的 PMMA-*b*-PHPA-RhB 两亲性嵌段共聚物刷,该两亲性嵌段聚合

① 收稿日期:2018-02-24

基金项目:国家自然科学基金项目(51503094);山东省高等学校科技计划项目(J16LA01);聊城大学大学生科技文化创新基金项目(26312161932,26312171917,26312171930);聊城大学大学生创新训练计划(CXCY2017154)资助
通讯作者:王利平,女,汉族,博士,教授,研究方向:新型材料,E-mail:wangliping5@163.com.

物刷改变了硅片表面的亲水性,为在硅片表面接枝聚合物提供一定的理论基础,同时聚合物膜的存在对硅片表面也具有一定的防护作用.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

单晶硅片(单面抛光),抗坏血酸(Vc)(天津市科密欧化学试剂有限公司),溴化铜(CuBr_2)(天津市福晨化学试剂厂),罗丹明 B(天津市津南区水沽工业园区),2-溴代异丁酰溴(BiBB)(阿拉丁试剂),2-溴异丁酸乙酯(EBriB)(阿拉丁试剂),丙烯酸羟丙酯(HPA)(阿拉丁试剂),五甲基二乙烯三胺(PMDETA)(阿拉丁试剂),1,2-二氯乙烷(天津市科密欧化学试剂有限公司),二氯亚砷(天津市科密欧化学试剂有限公司),二氯甲烷(莱阳经济技术开发区精细化工厂),甲基丙烯酸甲酯(MMA)(天津市科密欧化学试剂有限公司),环己酮(天津市大茂化学试剂厂),以上试剂均为分析纯.

1.2 测试分析

采用美国 Nicolet IR-100 光谱仪测定产物的特征吸收峰;核磁共振(NMR) ^1H NMR 在 Varian 公司的 Mercury 型 400 MHz 核磁仪上测定,以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标测定;用美国 Waters 公司的 GPC1515 型凝胶色谱仪测定产物的分子量及分子量分布;用 JC2000 型接触角测量仪测量水的静态接触角,室温下以 $2\ \mu\text{L}$ 水滴均速度测试,每个样品均选取 3 个不同的位置作为实验结果;用日本精工 SPA-300HV 环境可控扫描探针显微镜对硅片表面形貌进行表征.

1.3 实验过程

1.3.1 硅片的处理及其表面修饰.将切好的硅片($0.5\ \text{cm}\times 0.5\ \text{cm}$)用无水乙醇洗涤 2-3 次,将表面的杂物清洗干净,用 N_2 吹干备用.将清洗好的硅片,用 98% 浓硫酸和 30% 双氧水混合液($V:V=7:3$) 90°C 浸泡 2 h,得到表面含有大量-OH 的硅片(Si-OH),将硅片取出依次用去离子水、无水乙醇洗, N_2 干燥备用.

将干燥的 Si-OH 置于 50 mL 圆底烧瓶中,加入 2 mL 二氯甲烷, 0°C 下(冰水浴)缓慢加入含 1.4 mL 2-溴异丁酰溴的二氯甲烷溶液 2 mL,冰水浴下恒温反应 2 h 后,升至室温搅拌 12 h,将硅片用乙醇洗涤干净, N_2 干燥.即得到表面含有端基溴的硅片(Si-Br).

1.3.2 Si-g-PMMA 的合成.将 Si-Br , 3 mL (28.2 mmol) 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 0.0016 g (0.007 mmol) CuBr_2 , 0.0146 mL (0.07 mmol) PMDETA, 3 mL 环己酮,置于 50 mL 圆底烧瓶中室温搅拌至 Cu-Br_2 溶解,再加入引发剂 2-溴异丁酸乙酯 0.0105 mL (0.07 mmol),充放 N_2 三次, 80°C 反应 12 h,反应结束后,冷却至室温,四氢呋喃稀释,甲醇:水($V:V=1:1$)沉淀,抽滤, 25°C 真空干燥,得白色粉末状聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA).另一方面,将反应后的硅片取出,置于四氢呋喃中浸泡 24 h,将硅片表面吸附的均聚物浸泡干净,用乙醇清洗,吹 N_2 至硅片干燥,得表面接枝有 PMMA 的硅片(Si-g-PMMA).

1.3.3 罗丹明 B 修饰的丙烯酸羟丙酯单体的合成.要合成该单体,首先需将罗丹明 B 进行酰氯化,然后再与丙烯酸羟丙酯反应,合成方法参照文献[18],具体合成过程如下:取 0.2538 g (0.529 mmol) 罗丹明 B 置于 50 mL 圆底烧瓶内,取 4 mL 1,2-二氯乙烷将其溶解,然后缓慢滴加 0.225 mL (3.104 mmol) 二氯亚砷,升温至 80°C ,回流 6 h,反应结束后,减压蒸馏除去溶剂 1,2-二氯乙烷,得到粘稠状紫红色物质即酰氯化的罗丹明 B.然后在制得的酰氯化罗丹明 B 中加入 6 mL 的二氯甲烷将其溶解,缓慢加入 6.5 mL 丙烯酸羟丙酯(HPA),冰水浴条件下搅拌 24 h,反应结束后,减压蒸馏除去溶剂.得罗丹明 B 修饰的丙烯酸羟丙酯单体(HPA-RhB).

1.3.4 $\text{Si-g-PMMA-b-PHPA-RhB}$ 的合成.取 0.9 mg (0.004 mmol) CuBr_2 , $8.5\ \mu\text{L}$ (0.04 mmol) PMDETA, 2 mL HPA 置于 50 mL 圆底烧瓶中常温搅拌至溶解,再依次加入 Si-g-PMMA , 0.19 mL (含 8 mg 罗丹明 B) HPA-RhB (由 1.3.3 合成), $6\ \mu\text{L}$ (0.004 mmol) EBriB, 7 mg (0.004 mmol) Vc, N_2 氛围下 50°C 反应 2 h.反应结束后得到具有粘性的玫红色胶状物质,即 PHPA-RhB 聚合物;将硅片取出,依次用 THF 浸泡,去离子水洗 2 次,乙醇洗 2 次,以去除硅片表面吸附的均聚物, N_2 吹干,得表面接枝有 PMMA-b-PHPA-RhB 的硅片($\text{Si-g-PMMA-b-PHPA-RhB}$).合成过程见图 1.

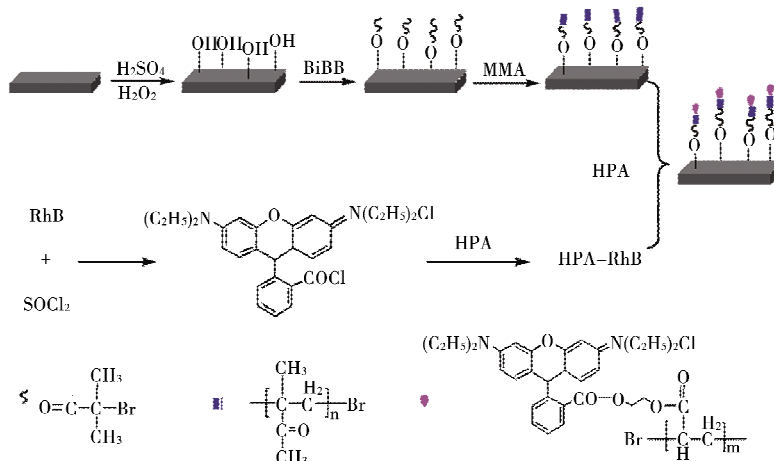


图 1 硅片-g-PMMA-b-PHPA-RhB 合成过程图

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构表征

图 2 为溶液中形成的 PMMA a 和 PHPA-RhB b 的红外光谱图。从图中可以看到,在 2800 cm^{-1} - 2900 cm^{-1} 的吸收峰为 PMMA 和 PHPA-RhB 的 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, 1723 cm^{-1} 处的峰为酯羰基的特征吸收峰 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,证明了酯基的存在。图 2 b 中 1451 cm^{-1} 为 $\text{Ar}(\text{C}=\text{H})$ 的特征吸收峰,说明罗丹明 B 成功的与丙烯酸羟丙酯发生反应,同时 a、b 中在 617 cm^{-1} 和 623 cm^{-1} 处分别有一个很小的峰对应于端基 $-\text{C}-\text{Br}$ 的振动峰,表明聚合物链末端存在活性烷基溴,在该体系中聚合过程是按照 ARGET-ATRP 原理进行。

图 3 为溶液中形成的 PMMA 的核磁谱图 ($^1\text{H NMR}$)。从图 3 中我们可以得到: δ 3.60 处对应于 d ($-\text{OCH}_3$) 中氢的峰, δ 1.81 为 a ($-\text{CH}_2-$) 中氢的峰, δ 1.21、 δ 1.02、 δ 0.84 对应于 b ($\alpha\text{-CH}_3$) 中三个氢的峰,末端卤素溴的存在影响 c ($-\text{CH}_2-$)、e ($-\text{OCH}_3$) 向高化学位移方向移动,分别在 δ 2.95 和 δ 3.78,说明在该聚合物的末端含有卤素溴,这与红外光谱图相互佐证,进一步证实了该聚合反应是按照 ARGET-ATRP 原理进行的。另外,从表 1 中我们可以得到,由 GPC 测得的 PMMA 的数均分子量 M_n 为 23 220,分子量分布为 1.24,说明该聚合过程可控,符合活性自由基聚合的特征。但 PHPA-RhB 的分子量分布相对较宽,这可能与丙烯酸羟丙酯活性较高,聚合速度过快有关。

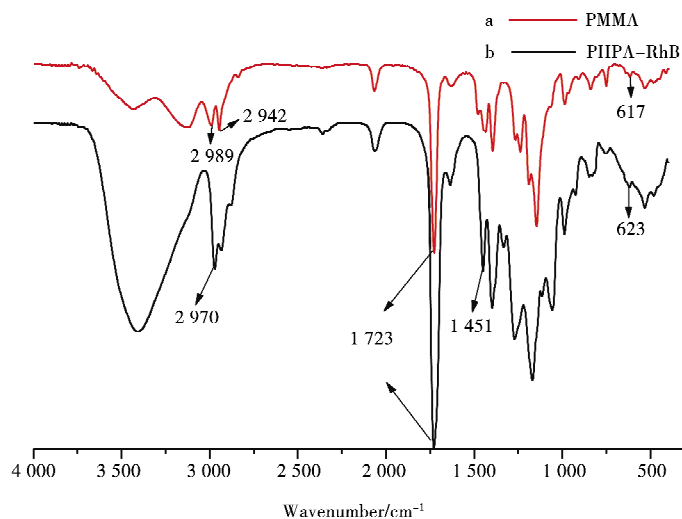


图 2 PMMA 和 PHPA-RhB 的红外光谱图

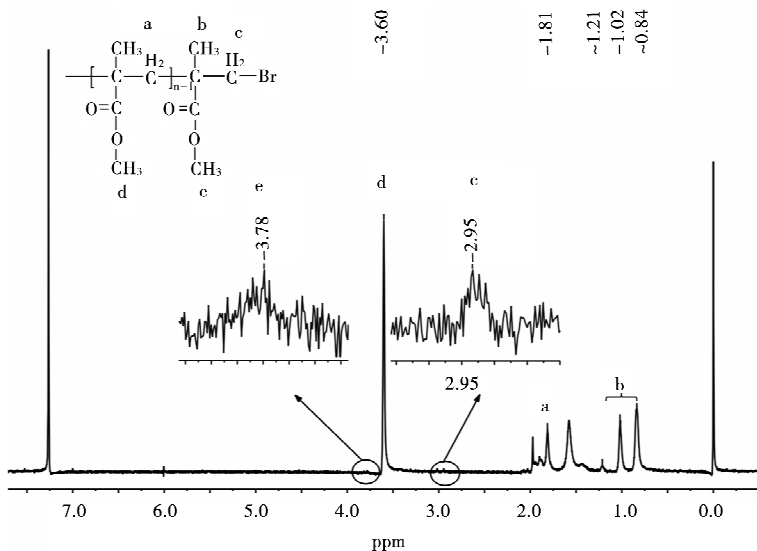


图 3 PMMA 的 ^1H 核磁图

表 1 PMMA 均聚物和 PHPA-RhB 的分子量及分子量分布

Sample	Mn ^a	Mw ^a	PDI ^b
PMMA	23 220	28 836	1.241
PHPA-RhB	81 158	138 612	1.707

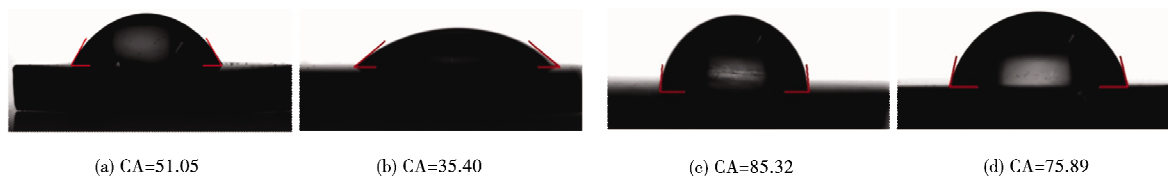


图 4 (a)硅片,(b)硅片-OH,(c)硅片-g-PMMA,(d)硅片-g-PMMA-b-PHPA-RhB 接触角测试图

2.2 硅片表面形貌分析

图 4 中(a)、(b)、(c)、(d)分别为纯单晶硅片、硅片-OH、硅片-g-PMMA、硅片-g-PMMA-b-PHPA-RhB 的水接触角测试图,接触角分别为 51.05°、35.4°、85.32°、75.89°。(b)与(a)相比接触角降低,经浓硫酸和双氧水混合液处理后的硅片表面暴露出大量羟基,增加了硅片表面的亲水性,从而引起接触角随之降低。(c)与硅片-OH 相比亲水性明显降低,证实硅片上成功接枝了甲基丙烯酸甲酯,表明在硅片表面成功引入-CH₃亲油基团,降低了硅片表面的亲水性,接触角增大。(d)虽引入带有罗丹明 B 的丙烯酸羟丙酯,但其空间位阻比较大,很难与硅片上的 PMMA 末端进行聚合,只有一少部分聚合成功,因此修饰到硅片上的 HPA-RhB 密度较低,对硅片表面的亲水性能改变不明显。但(d)接触角变小,说明硅片表面也成功引入 HPA-罗丹明 B。

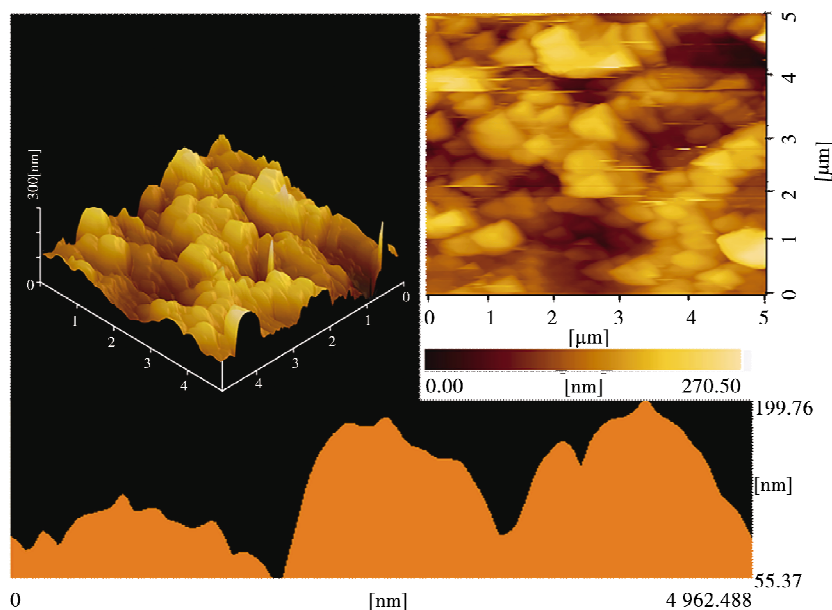


图 5 硅片-g-PMMA 的原子力显微镜观测图

图 5 为硅片-g-PMMA 的原子力显微镜观测图。从图中可以直观的看出,硅片表面有突起物出现,而且这些突起物排布非常致密均匀,高度大约为 200 nm 左右,而接枝聚合前是没有这些突起物的,说明在硅片表面上成功接枝了 PMMA,这与前面的接触角测试结果相吻合。

3 结论

本文采用电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP)在已被羟基化的硅片上成功接枝了结构可控的 PMMA-b-PHPA-RhB 两亲性嵌段聚合物刷。对聚合物的结构分析结果证实了聚合物的末端存在卤素溴,聚合过程是基于 ARGET-ATRP 这一原理进行的。接触角和原子力显微镜测试分析结果进一步证实了硅片上已成功接枝了 PMMA 和 PHPA-RhB。

参 考 文 献

- [1] Matyjaszewski K, Xia J H. Atom transfer radical polymerization[J]. Chem Rev, 2001, 101(9): 2921-2990.
- [2] 张杰, 陈芳, 马晓燕. 蝌蚪型 POSS 嵌段共聚物的合成及其质子交换膜的性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(4): 314-320.
- [3] 戴璐, 周勤灼, 李伯耿, 等. 以高顺式聚丁二烯为软段的三嵌段共聚物的制备[J]. 高分子学报, 2017(12): 1930-1938.
- [4] 夏丽, 周志平. SiO₂-多臂星型超支化嵌段共聚物复合材料的制备与表征[J]. 功能材料, 2014, 45(2): 90-94.
- [5] 牟思阳, 郭静, 齐善威, 等. 原子转移自由基聚合在分子结构设计中的应用进展[J]. 高分子通报, 2015, 11(4): 28-33.
- [6] Saikia M, Borphukan S, Baruah U, et al. Poly(ethylene-co-BMA) via dual concurrent ATRP-RAFT and its thermokinetic study[J]. J Therm Anal Calorim, 2018, 131(2): 1517-1526.
- [7] Sovizi M R, Madram A R. Fabrication of a new gel polymer electrolyte containing core-shell silica-polyelectrolyte nanoparticles via activators regenerated by electron transfer atom transfer radical polymerization (ARGET-ATRP) for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Chem Pap, 2017, 71(1): 21-28.
- [8] Wang Z H, Pan X C, Yan J J, et al. Temporal Control in Mechanically Controlled Atom Transfer Radical Polymerization Using Low ppm of Cu Catalyst[J]. ACS Macro Lett, 2017, 6(5): 546-549.
- [9] Mendonca P V, Averick S E, Konkolewicz D, et al. Straightforward ARGET ATRP for the Synthesis of Primary Amine Polymethacrylate with Improved Chain-End Functionality under Mild Reaction Conditions[J]. Macromolecules, 2014, 47(14): 4615-4621.
- [10] Wang Y, Lorandi F, Fantin M, et al. Miniemulsion ARGET ATRP via Interfacial and Ion-Pair Catalysis: From ppm to ppb of Residual Copper[J]. Macromolecules, 2017, 50(21): 8417-8425.
- [11] Wang J J, Wei J. Hydrogel brushes grafted from stainless steel via surface-initiated atom transfer radical polymerization for marine antifouling[J]. Appl Surf Sci, 2016, 382(30): 202-216.
- [12] Davoudizadeh S, Ghasemi M, Khezri K, et al. Poly(styrene-co-butyl acrylate)/mesoporous diatomaceous earth mineral nanocomposites by in situ ARGET ATRP[J]. J Therm Anal Calorim, 2018, 131(3): 2513-2521.
- [13] Du Z P, Sun X F, Tai X M, et al. Optimizing conditions of preparation of thermoresponsive SiO₂-POEGMA particles via ARGET-ATRP[J]. Appl Surf Sci, 2015, 329(28): 234-239.
- [14] 左严严, 胡平安, 和玲. 硅表面接枝含氟聚合物刷的动力学与表面性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(2): 16-21.
- [15] 熊祖江, 王旭, 梁纪宇, 等. 表面修饰有氟碳聚合物的纳米二氧化钛及其制备方法[P]. 中国, 106810651A, 2017.
- [16] 邢艳红, 孔孟非, 郑旭涵, 等. 石墨烯/Cu基复合材料的制备及摩擦学性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2017, 30(3): 56-58.
- [17] 王丽芳, 平小凡, 孙恺, 等. 原子转移自由基聚合反应改性氧化石墨烯研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(2): 184-190.
- [18] 夏自花, 刘意, 于丽萍, 等. 结合活体荧光成像技术为两亲性嵌段共聚物建立一种荧光标记方法[J]. 药学学报, 2016(11): 1777-1783.

Study of Amphiphilic Block Copolymer Brushes Grafted from Silicon Surface based on ARGET-ATRP Polymerization

YAN Chun-na LIU Qian LI Ji-cheng LIU Wen-lei CHENG Kang WANG Li-ping

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Poly(methyl methacrylate)-block-Poly(hydroxyl propylacrylate Rhodamine) (PMMA-*b*-PHPA-RhB) amphiphilic block copolymer brushes grafted from silicon surface were synthesized via electron transfer activated regeneration catalyst atom transfer radical polymerization(ARGET-ATRP). The products were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹HNMR), gel permeation chromatography (GPC), contact angle (CA) and atomic force microscope (AFM), respectively. The results indicate that the molecular weight of PMMA in solution is 23220, and molecular weight distribution is narrow to 1.24, which is consistent with the characteristics of living free radical polymerization. The existence of bromine at the end of polymer chains confirms that the polymerization process follows ARGET-ATRP mechanism. The controlled PMMA-*b*-PHPA-RhB copolymer brushes have grafted from silicon surface successfully.

Key words ARGET-ATRP; rhodamine B; amphiphilic; block copolymer